FACULTÉ DE PHARMACIE — UNIVERSITE DE STRASBOURG

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 — N° 254

Contribution à l'étude Botanique et Chimique du CORCHORUS OLITORIUS

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 8 Juin 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Sadek GRESS
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse ; M. C. LAPP, Professeur, Doyen délégué, Président
M. GAUTHIER, Professeur } Juges
Mme S. LALLEMAND, Agrégée }

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont Ferrand

1940

FACULTÉ DE PHARMACIE UNIVERSITE DE STRASBOURG

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 254

Contribution à l'étude Botanique et Chimique du CORCHORUS OLITORIUS

par

Sadek GRESS

Pharmacien

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 8 Juin 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

Examinateurs de la Thèse ; M. C. LAPP, Professeur, Doyen délégué, Président
M. GAUTHIER, Professeur
Mme S. LALLEMAND, Agrégée
} Juges

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ❋, I. ✪, C. ❀
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✪.
MARANDON, *Secrétaire*, ❋, ❀, ❀, ✪.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ✪, ❀.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ❋, I. ✪, C. ❀	Bactériologie.
	LAVIALLE, ❋, I. ✪, ❀	Botanique
	VOLMAR, I. ✪	Chimie organique.
	GUILLAUME, ❋, ❀, I. ✪, ❀	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✪	Chimie analytique.
	CORDIER, ✪	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✪, ❀	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M.	DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ✪, ❀.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	EISEMANN	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ❀, I. ✪	Chimie pharmaceutique.
	Me LALLEMAND, ✪	Chimie et Physique.
	MEYER, ✪	Bactériologie et Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle.

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

ECOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

PROFESSEURS DE PHARMACIE

DIRECTEUR :

M. J. CASTAIGNE, C. ✻, I. ✪ .... Membre associé national de l'Académie de Médecine.

PROFESSEURS :

MM. L. BERT, I. ✪. ..... Chimie biologique.
Mme L. BLANQUET, ✻, I. ✪. ..... Physique.
MM. P. FEBVRE, ✪. ..... Pharmacie galénique
J.-B. FOURNIER, I. ✪. ..... Matière médicale.
M. D. GAUTHIER, I. ✪. ..... Chimie.
M. LEVADOUX, O. ✻, I. ✪. .. Hydrologie.
P. MORNAC, I. ✪..... Bactériologie et hygiène.
R. VAURS, ✪..... Histoire naturelle. Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLÉANT

M. G. DASTUGUE..... Physiologie

SECRÉTAIRE

M. G. CUVIER, I. ✪.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Reconnaissance et affections filiales qui dépassent toutes nos paroles.

A MA SŒUR

A MES FRÈRES :

WADIH GRESS

PHARMACIEN

EDWARD GRESS

INGÉNIEUR D'IRRIGATION

YOUSSEF GRESS

AVOCAT

Auxquels vont toute ma très affectueuse reconnaissance pour les sacrifices faits pour moi.

Je leur dédie ce travail.

A MON MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR Ch. LAPP

DOYEN DÉLÉGUÉ DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DE TOXICOLOGIE
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Après nous avoir fait l'honneur de nous accepter dans son laboratoire, M. le Professeur Ch. Lapp n'a cessé de nous témoigner la plus grande bienveillance et nous le remercions de nous avoir fait profiter de son enseignement dans des conditions aussi troublées. De cette année passée auprès de lui nous gardons le plus précieux souvenir. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude qui serait entière s'il voulait croire à notre admiration déférente et à notre parfait dévouement.

AUX MEMBRES DE MON JURY :

MADAME LALLEMAND

AGRÉGÉE

CHEF DE TRAVAUX

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

CHARGÉ DE COURS DE CRYPTOGAMIE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GAUTHIER

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A L'ÉCOLE DE MÉDECINE

DE CLERMONT-FERRAND

Hommage de respect et de reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR SARTORY

DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
PROFESSEUR DE BACTÉRIOLOGIE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR
PHARMACIEN LIEUTENANT-COLONEL, SERVICE DE SANTÉ MILITAIRE

A MONSIEUR P. HAGENE

CHEF DE TRAVAUX DE BOTANIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

A MES MAITRES

DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
TOUS MOBILISÉS AUX ARMÉES

Hommage de profonde gratitude.

A MON ONCLE AZIZ MATTA

CHEF DU BUREAU DE TRADUCTION AU TRIBUNAL MIXTE DU CAIRE

En témoignage de ma vive econnaissance.

A TOUTE MA FAMILLE

A MES AMIS

En gage de ma reconnaissance d'une amitié profonde et durable.

INTRODUCTION

Le sujet de notre travail ne fait qu'une suite aux études chimiques entreprises dans les laboratoires de Chimie analytique et de Matière médicale de la Faculté de Strasbourg par Mlle BAZET (1), Messieurs LIN SIEOU HAO (2), SIDHOM (3), IKLADIOS (4), BOCHRA (5).

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, qu'il nous soit permis d'exprimer à notre cher Maître, Monsieur le Professeur Ch. LAPP, l'expression de toute notre gratitude pour l'accueil chaleureux et cordial qu'il nous a réservé dans son laboratoire ; il a su diriger notre travail avec sa bienveillance et sa sollicitude coutumières et nous a toujours prodigué les conseils les plus éclairés.

En reconnaissance de tout ce qu'il a fait pour nous, nous lui disons de grand cœur merci et le prions de croire à notre affectueux attachement et à l'expression de notre dévouement le plus complet. Nous remercions bien vivement Madame LALLEMAND dont nous avons mis largement à contribution la gentillesse et le savoir et Monsieur le Professeur GAUTHIER qui ont accepté avec empressement de faire partie de notre Jury de Thèse.

Il nous a été donné, pendant cette période de nous familiariser avec des méthodes délicates et des techniques spéciales et nous avons largement fait appel à la compétence de Mme DARRAUD, assistante, auprès de laquelle nous tronvâmes toujours l'accueil le plus aimable, nous lui adressons toute notre reconnaissance pour nous avoir prêté son concours et prodigué son soutien moral pendant l'élaboration de ce travail.

Avant de quitter la Faculté et la France, nous ne voudrions pas oublier que notre éducation scientifique a été faite à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg ; que notre cher et vénéré Doyen et tous nos Maîtres en cette maison reçoivent ici l'expression de notre gratitude respectueuse et bien sincère. Nous les quittons avec regret ainsi que les camarades français, en particulier strasbourgeois et clermontois, pour l'amitié et les témoignages de fraternité qui nous ont unis sur cette terre de France infiniment hospitalière. Qu'ils soient sûrs de trouver auprès de nous en Egypte, l'accueil le plus sincère et le plus cordial. Soyez certains, mes chers amis, que nous ferons tout ce qui est en notre pouvoir pour sceller davantage les liens séculaires qui unissent nos deux pays.

Nous allons exposer, maintenant, le but et la division de notre travail.

Le Corchorus Olitorius est une plante qui pousse annuellement en Egypte ; dans certaines régions, comme à Assonan, elle pousse toute l'année. Elle est connue sous le nom de « Corète Potagère » ou « Mélochie ». Elle est cultivée dans plusieurs parties de l'Asie, d'Afrique et d'Amérique. Elle est très estimée en Egypte, ses feuilles cuites et assaisonnées, forment un des plats les plus appréciés par le peuple Egyptien. Son prix, très bas et son goût délicieux, la mettent en bonne place parmi les plats les plus connus et les plus usités. Sa popularité a ainsi attiré mon attention et m'a conduit à faire son étude botanique et son étude chimique.

Notre travail est divisé en trois parties :

1° Une première partie est consacrée à l'historique et aux divers emplois du Corchorus.

2° Une deuxième partie traite de l'étude botanique.

3° Enfin, la troisième partie est destinée à l'étude chimique dans laquelle nous avons distingué :

a) Recherches préliminaires.

b) Etude par la méthode des solvants successifs : éther de pétrole, éther sulfurique, alcool absolu, eau distillée, eau alcaline et dosage des principaux éléments trouvés.

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE

La « MOULOUKHIEH » chez les anciens Egyptiens

Dans son livre intitulé *Die Pflanzen im alten Aegypten*, Franz WOEING (1), dit que cette plante est un légume très commun en Egypte et en général dans tout l'Orient. Il est connu chez les Arabes sous le nom de « Moloukhieh » et son goût amer était proverbial dans l'antiquité. Cette plante appartient à la famille des Tiliacées.

P. ASCHERSON (2) et C. SCHWEINFURTH (3), dans leur illustration de la flore d'Egypte, appelaient aussi « Moloukhieh » les espèces connues sous le nom de « Corchorus Triloculaus » ; et C. TRIDENS « Mémoires de l'Institut d'Egypte ».

PLINE (4) dit dans son histoire naturelle : le Corchorus (Corcho Olitorius), est une plante qu'on mange à Alexandrie. Les feuilles sont roulées sur elles-mêmes comme celles du mûrier. On le croit salutaire aux hypocondres (mélancoliques) et bon pour l'alopécie (chute ou absence des cheveux) et le lentigo (taches de rousseur). On a dit encore qu'il guérit très promptement la gale des bœufs et d'après NICADRE (5) : « c'est un bon remède contre la morsure des serpents avant

qu'elle eut fleuri ». OLIVIER, KOTSCHY et PETERS disent que le « Corchorus Olitorius » pousse à l'état sauvage en Egypte.

D'autres, par contre, comme F. PRUNER (6), SCHWEINFURTH G. (7), Th.-V. HENGLIN (8), P. ASCHERON (9), prétendent qu'elle est cultivée dans les jardins de la vallée du Nil et des Oasis. AHMED BEY KAMAL attribue au mot hiéroglyphique le sens de Mouloukhieh, la carotte potagère. Le « WORTERBUCH » de ERMANN ne confirme pas cette valeur. Il donne pour le mot hiéroglyphique une plante dont la semence s'appelle s'n-t. Ces semences étaient probablement employées dans la fabrication des pommades ou onguents (selon le Wôrterbuch) et comme purgatif.

Ce nom hiéroglyphique se rencontre dans le Papyrus Ebers et dans Erispsen ; Papyrus Harris.

Dans l'ancien testament, on rencontre un mot hiéroglyphique qui signifie une sorte de salade ; mais il se peut que ce mot se rapporte à quelque chose de salé : BOISIER (10) et HANDWORTBUCH.

BOISIER dit que c'est une plante cultivée comme plante potagère dans les champs pour les fibres (jûte).

DE CANDOLLE (11) dit que c'est un légume qui pousse à l'état sauvage dans les pays à climat plus ou moins chaud et à l'ouest des Indes à Cordofan et cultivé sur les côtes de l'Ile Timor (Malaisie) et au nord de l'Australie. Ce légume fut rapporté en Afrique et puis introduit dans l'Anatolie et ce, vers le commencement de l'ère chrétienne.

Il découle de ce qui précède, que ce légume est originaire des Indes. Il était connu chez les anciens coptes sous le nom de Moloukhieh.

On prétend que ce nom dérive du mot « Melouki » « Royal » à raison du fait qu'un sultan musulman « El Hakim bi Amer Illah », gouverneur par la volonté de Dieu, a défendu au peuple égyptien de le manger.

Ibn Sina l'a cité dans son ouvrage de même que Ibn Betar l'a désigné par son nom arabe Méloukhieh. On rapporte, d'après le botaniste IBN EL BETAR (12), qui a visité l'Egypte en 1216 de l'ère chrétienne, qu'il a dit que c'est un légume très répandu. Il est plus mucilagineux que Bezr Khatounah, El-Khetmerya et certaines autres drogues telles que la guimauve.

La Mouloukhieh est cultivée pour ses feuilles. Il en existe

une variété aux Indes dont on se sert des fibres pour la fabrication des sacs et de grosse toile, son nom scientifique est Capsularis. Apporté en Egypte au XVIII[e] siècle, sa culture fut bientôt délaissée parce qu'elle s'est avérée non lucrative. Cette plante diffère de la Mouloukhieh par ses feuilles qui sont rondes, tandis que celles de la Mouloukhieh sont longues et minces.

La Moûloukhieh est très estimée en Egypte. Elle ne pousse que pendant l'été et constitue une plante estivale dans la plupart des régions du pays, mais dans certaines régions de la haute Egypte, on la cultive en hiver, c'est ainsi qu'elle est en permanence à Assouan en raison de son climat.

IBN BETAR, dans son vocabulaire des noms des plantes, n'a traité la Mouloukhieh que dans une dizaine de lignes dont ci-après la traduction.

La Mouloukhieh est un légume bien connu en Egypte. Elle est très mucilagineuse et dépasse en cela la guimauve et el-khetmeya. Elle ressemble au légume Yémenien (*sic*) quant à sa forme et aux branches, ses feuilles sont plutôt rondes à leur extrémité. Sa couleur est verte doré, le bord de ses feuilles est légèrement dentelé. Ses fleurs sont jaunes et ressemblent à celles des concombres quant à la forme, mais elles sont plus jaunes. Une fois dégarnie de ses feuilles, elle donne un fruit qui a la forme d'un vers contenant des grains noirs. Ce légume (mouloukhieh) est fade. Toutefois, son goût est plus agréable que celui de la guimauve « Elkhobeza ».

Il est salutaire pour les maladies de la rate et il est laxatif. Les grains, très amers, pris en quantité de 7 grammes environ, donnent une forte diarrhée.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE BOTANIQUE

La Corète (Cochorus Olitorius L), appartient ainsi que le tilleul à la famille des Tiliacées : dicotylédones dialipétales, hypogynes en général tribu des Tiliées. Cette famille qui renferme un nombre de plantes utiles par leurs feuilles comestibles ou par les produits qu'elle fournit à l'industrie, tel que la jute, mérite que nous nous y arrêtions quelque peu.

Famille des Tiliacées

Les tiliacées sont nombreuses entre les tropiques ; il n'y a guère de région chaude dans l'Univers entier où elles ne croissent plus ou moins abondamment ; quelques-unes habitent les régions tempérées de l'hémisphère nord ; on n'en rencontre qu'un petit nombre d'espèces au-delà du Capricorne.

Ce sont des plantes généralement ligneuses, rarement herbacées à feuilles alternes, simples, accompagnées de deux stipules caduquées. Les fleurs disposées souvent en cimes composées. Le calice a quatre ou cinq sépales à préfloraison valvaire. La corolle de quatre à cinq pétales souvent glanduleux à leur base. Etamines libres ou à peine concrescentes à anthère

biloculaire, indéfinies rarement polyadelphes. L'ovaire est à deux ou dix loges pluriovulées. Le style est simple, terminé par un stigmate lobe. Le fruit est capsulaire ou charnu, hérissé de pointes ou de soies ou lisse et garni de côtes ou d'ailes.

Cette famille offre une grande ressemblance avec les Malvacées. Il est trop absolu, sans doute, mais il est fréquemment exact de dire que les Tiliacées diffèrent des Malvacées par leurs étamines, le plus souvent libres ou à peine monadelphes ou polyadelphes à la base.

Classification. Les Tiliacées constituent une famille peu hétérogène et il n'est pas surprenant, cependant, qu'on l'ait dédoublé en quelques tribus. Déjà B. de JUSSIEU, en 1759 (1), divise les tiliacées en plusieurs groupements. De CANDOLLE, en 1825, ajoute l'ordre des Eloecarpés. Ultérieurement, furent publiés d'autres genres. Cette famille, ainsi remaniée, renfermait trente-huit genres que nous avons à peu près conservés à l'heure actuelle.

MM. BENTHAMET et HOOKER, qui ont les derniers étudié ce groupe, l'ont partagé en sept tribus que H. BAILLON (2) a été contraint de réduire à quatre en réunissant deux à deux celles qui n'étaient fondées que sur la différence de forme, que présente l'entre nœud réceptaculaire, dans l'intervalle qui sépare l'insertion de la corolle de celle de l'androcée. Ces divisions sont les suivantes :

Brownlowiées,	Prockiées,
Tiliées,	Eloecarpées.

La tribu des Tiliées

Cette tribu comprend, outre les arbres, des arbrisseaux et des plantes herbacées. Les fleurs régulières, hermaphrodites, tétra ou pentamères. Le réceptacle est convexe, porte cinq sépales valvaires et cinq pétales alternes. Le calice à sépales distincts, les pétales colorés insérés contre les étamines ou séparés de leur insertion par un entre nœud plus ou moins allongé, glanduleux dans sa portion supérieure et dans ce cas garnis en dedans de leur base d'une fossette ou d'une plaque

glanduleuse qui se moule sur une facette correspondante du réceptacle.

La tribu renferme vingt-un genres, dont voici les principaux :

Spermania, *Corchorus*, *Tilia*, Honekenya, Triumfetta, Columbia, Muntingia, Apeiba, Christiana, Luhea, Berrya, etc...

Le genre Corchorus L

Le genre Corchorus est représenté à peu près par trente espèces. Ses fleurs sont tétra ou pentamères, de petites dimensions, ont un réceptacle convexe, tantôt court, tantôt allongé en une colonne grêle, renflée au sommet pour porter les organes sexuels et laissant un intervalle entre l'insertion du périanthe et celle de l'androcée.

Les sépales sont valvaires, les pétales alternes, nus à la base, embriqués ou rarement tordus.

L'androcée est formé d'étamines en nombre double ou triple de celui des pétales ou quelquefois davantage. Tantôt toutes sont fertiles, tantôt les quatre ou cinq plus intérieures, oppositipétales sont pétaloïdes, leurs filets sont libres ; leurs anthères antrorses quelques fois extrorses à la fin, sont biloculaires et déhiscentes par deux fentes longitudinales. L'ovaire surmonté d'un style simple, à l'extrémité stigmatifère variable, renferme deux à cinq loges multiovules, complètes ou plus ou moins incomplètes.

Le fruit est une capsule de forme et de déhiscence variables : caractères qui a fait établir plusieurs genres aujourd'hui réduits à l'état de section.

Les graines, parfois séparées par des cloisons transversales, sont nombreuses ; elles renferment sous leur tégument un embryon souvent recourbé, à cotylédons foliacés entouré d'un albumen.

Les Corchorus sont des plantes herbacées, pubescentes ou sous pubescentes, originaires de toutes les régions chaudes du Globe. Leurs feuilles sont alternes, serrées, accompagnées de petites stipules, et leurs fleurs munies de bractées, sont solitaires ou disposées en cimes terminales, latérales, subopposi-tifoliées ou subaxillaires. Au point de vue de l'organisation, la forme du réceptacle, tantôt court, tantôt en colonne, établit

une transition entre les Tiliées et les Grewiées qu'on ne peut plus désormais séparer comme groupes distincts.

Ainsi constitué, ce genre en renfermait un grand nombre considérés comme distincts et qui n'en sont plus que des sections. Les Nettoa qui ont la placentation pariétale comme les Bixacées et non axile en font partie comme section.

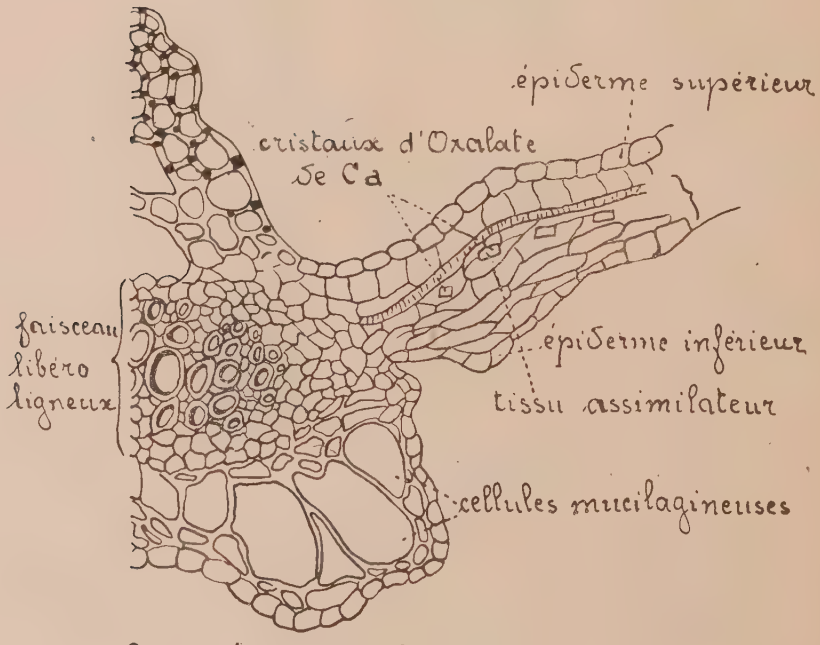
Corchorus Olitorius L.

C'est une plante annuelle pubescente. Sa hauteur varie de 0 m 50 à 2 mètres. Dans certaines régions égyptiennes comme Assouan, elle pousse toute l'année. Elle est connue sous le nom de « Corète potagère » ou « Mélouchie ». Elle est cultivée dans plusieurs parties de l'Asie, de l'Afrique et de l'Amérique. Sa

Corchorus olitorius. — Fleur entière et sans le périanthe. Fruit déhiscent.

fleur est rose et pentamère. Les sépales sont valvaires, les pétales alternes. Le pistil qui sort du milieu du calice devient un fruit cylindrique, siliquiforme déhiscent, divisé dans sa lon-

Schéma de la coupe transversale de la nervure médiane



Coupe transversale de la nervure médiane

gueur en loges s'ouvrant par la pointe : dans chaque loge sont plusieurs semences anguleuses. Les feuilles sont alternes dentelées, les dents inférieures sont transformées en deux fines languettes recourbées à l'extrémité.

On dit qu'elle est originaire de l'Inde. Le Corchorus olitorius L est très utilisé et fréquemment employé dans les pays chauds. On mange en effet en Egypte, les feuilles cuites et assaisonnées. Cette plante a en outre, la réputation d'être émolliente et mucilagineuse. Le fil de Jute qui arrive en Europe de l'Afrique et de l'Asie tropicale en si grande quantité, est fourni par l'écorce de Corchorus Olitorius L et de quelques espèces voisines. Les fleurs sont légèrement odorantes. Les semences du Corchorus Olitorius L sont purgatives.

Caractères anatomiques de la feuille.

Présence de cristaux d'oxalate de chaux prismatiques isolés. Des cellules mucilagineuses très rapprochées servant de réservoir à la gomme. Ces cellules sont localisées dans le parenchyme fondamental qui entoure le système libéro-ligneux, et à la périphérie de la moelle, elles font défaut dans le limbe.

TROISIÈME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE

L'étude chimique comporte en premier lieu les recherches préliminaires, puis celle des principes actifs alcaloïdiques ou glucosidiques, la recherche des ferments et celle des éléments des cendres. Ensuite une analyse qualitative et quantitative des lipides, glucides, acides organiques, tanins, matières pectiques et gommes, protides.

Essais préliminaires

Afin de nous rendre compte de la présence dans le Corchorus des principaux éléments organiques que l'on rencontre généralement dans le monde végétal, et avant toute étude chimique approfondie, nous avons effectué quelques réactions préliminaires qui peuvent donner des indications sur l'existence de certains constituants.

a) Essais chimiques qualitatifs.

A cet effet, nous avons fait macérer, pendant 24 heures à l'étuve à 37°, 10 grammes de feuilles desséchées pulvérisées dans 200 cc d'eau distillée. Après filtration, nous avons obtenu

un liquide jaune brunâtre, à odeur fraiche, aromatique de thé de saveur fade. Voici quelques réactions de cette solution :

1° Neutre au tournesol.

2° Ne donne rien à l'ébullition.

3° Précipite par l'acétate neutre de plomb ; le précipité est brun ; la liqueur est colorée en jaune clair avec production d'une mousse abondante.

4° Le perchlorure de fer donne une légère coloration brunâtre et précipite en gris.

5° La liqueur de Fehling est fortement réduite.

6° Pas de précipité avec l'acide picrique à 1%.

7° La soude et tous les alcalis n'occasionnent aucune coloration ni de précipité à froid et à chaud.

8° Réactif de Millon : précipite abondamment ; le précipité est brun avec décoloration de la liqueur.

9° Pas de précipité en milieu acétique et par ébullition.

10° Le réactif de Bertrand (acide silicotungstique) ne produit pas de précipité.

11° Le réactif de Bouchardat produit un louche.

12° L'alcool à 95° produit un précipité jaune au sein du liquide.

13° La réaction de Biuret est positive.

De ces essais préliminaires nous pouvons donc conclure :

a) A la présence dans l'extrait aqueux du Corchorus, d'acides libres, de sucres réducteurs, de matières gommeuses ou pectomucilagineuses.

b) à l'absence probable d'alcaloïdes.

Nous avons cependant jugé utile de continuer notre expérience par la recherche des alcaloïdes et des glucosides, ces composés pouvant en effet se détruire ultérieurement par les diverses manipulations, puis par quelques ferments et certains essais quantitatifs.

a) Méthode de Stass Otto :

Nous avons fait macérer 100 gr. de feuilles de Corchorus dans environ 450 cc d'alcool à 95° renfermant 2% d'acide

tartrique pendant 24 heures à 37°. Au bout de ce temps, la solution a été filtrée et évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse.

Ce résidu a été repris par 50 cc d'alcool tartrique, puis on a filtré et concentré. L'extrait obtenu de couleur rouge brun est additionné d'eau chaude à plusieurs reprises et le liquide obtenu est traité dans une ampoule à décantation au moyen d'éther, puis de chloroforme. Le liquide est ensuite alcalinisé en présence de tournesol par du carbonate de soude, puis traité dans les mêmes conditions par les mêmes solvants organiques. Notons que par addition d'alcalis la solution avait la même coloration.

En fait, nous avons quatre solutions : deux éthérées, l'une acide, l'autre alcaline, et deux chloroformiques qui sont évaporées séparément au bain marie. Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus :

1° La solution éthérée acide donne un résidu jaune verdâtre ne précipitant pas par les réactifs généraux des alcaloïdes et ne contenant pas d'azote (par transformation en bleu de Prusse).

2° La solution chloroformée acide donne un faible résidu jaunâtre ne donnant aucune réaction des alcaloïdes.

3° Les solutions éthérées ou chloroformées alcalines abandonnent toutes deux un faible résidu jaunâtre ne contenant pas d'azote et ne précipitant pas par les réactifs généraux des alcaloïdes.

b) Méthode à l'acide silicotungstique ou de Bertrand

C'est une méthode de choix pour rechercher et surtout doser des traces d'alcaloïdes ; voici en quoi elle consiste.

Nous avons fait macérer 100 gr. de feuilles désséchées et pulvérisées dans 500 cc d'eau additionnée de 120 cc d'acide azotique à 10%, pendant 3 jours à l'étuve à 37°, en ayant soin d'agiter de temps en temps ; on a ensuite filtré. Le filtrat coloré en brun rougeâtre a été disposé dans une ampoule à décantation et agité avec 10 cc NH^4OH et 225 cc d'éther, à trois reprises différentes.

Les solutions éthérées réunies ont été traitées par 20 cc d'eau et 20 cc d'acide azotique au 1/10°. La solution aqueuse acide a été débarrassée de l'éther par chauffage au bain marie puis filtration. On ajoute au filtrant 30 cc de solution aqueuse à 5% d'acide silicotungstique et 40 cc d'acide azotique au 1/10 on chauffe au bain marie jusqu'à commencement d'ébullition, puis on abandonne 24 heures au repos. Après ce temps nous en constatons la formation d'aucun précipité.

Nous concluons en conséquence à l'absence d'alcaloïdes.

Recherche des Glucosides

200 gr. de drogue pulvérisés sont soumis à la dessication à l'étuve, on les traite ensuite par une petite quantité d'alcool et l'on soumet le tout à l'ébullition pendant 3/4 d'heure. Nous avons eu soin d'ajouter une petite quantité de carbonate de calcium pour opérer la neutralisation des acides organiques libres que la plante peut contenir et qui produiraient une hydrolyse partielle des glucosides. On obtient ainsi une liqueur vert foncé. Nous séparons la filtration et éliminons l'alcool par distillation sous pression réduite (température inférieure à 70°).

L'extrait est repris par 60 cc d'eau distillée ; on filtre et le filtrat est conservé après avoir été saturé de toluène pour empêcher toute fermentation ultérieure.

La poudre ainsi traitée, séchée à l'étuve à 50° est mise à macérer avec de l'eau distillée à l'étuve à 37° puis exprimée et filtrée. Les liquides d'épuisement sont réunis, déféqués par l'acétate neutre de plomb et filtrés. Nous avons obtenu un liquide jaune que nous avons traité par un courant d'hydrogène sulfuré pour éliminer l'excès de plomb.

On filtre et l'hydrogène sulfuré en excès est éliminé du filtrat par un courant prolongé de gaz carbonique à une douce chaleur. On neutralise par le carbonate de sodium et on filtre. On concentre au bain marie et sous pression réduite, jusqu'à ce que l'on obtienne un volume de 200 cc environ ; on introduit ce liquide par la suite dans une mesure ; on sature de toluène et on amène à 200 cc par addition d'eau distillée.

Dans cette solution 1 cc correspond à 1 gr. de pulpe.

1° Dans cette solution, nous avons d'abord déterminé les

sucres préexistants ; à cet effet, nous l'avons observé au polarimètre :

Rotation : — 1°42

2° La solution est additionnée de quelques centigrammes d'invertine préparée selon BOUQUELOT et HERISSEY (Poudre de levure de bière tuée par l'alcool) et laissée à l'étuve pendant 4 jours. Au bout de ce temps, la liqueur est filtrée et observée à nouveau au polarimètre.

Rotation : — 1°42

3° Afin de détruire le ferment, la solution précédente a été soumise à l'ébullition, puis traitée dans les mêmes conditions par l'émulsine et observée au polarimètre :

Rotation : — 1°46

Comme avant et après l'action de l'émulsine et de l'invertine, la rotation est la même, nous pouvons conclure à l'absence de saccharose et de glucoside. En effet un dédoublement de ces corps aurait forcément fait apparaitre (ainsi que l'ont montré BOURQUELOT et ses élèves) une forte diminution du pouvoir rotatoire ou même un changement du pouvoir lévogyre ou dextrogyre par formation de glucose.

Recherche des Ferments et Diastases

1° **Oxydases** :

A quelques centicubes de l'extrait aqueux obtenu par macération de quelques grammes de Corchorus à l'étuve à 37°, nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution aqueuse de gaïacol à 1% dans une fiole jaugée pour produire la coloration rouge de la tétragaïacoquinone : la réaction négative nous a indiqué l'absence d'*oxydase*.

2° **Peroxydase** :

A la même liqueur précédente, nous avons additionné quelques gouttes d'eau oxygénée. Il ne s'est produit aucune coloration.

3° **Uréase :**

La diastase contenue dans certaines plantes peut agir sur l'urée en la décomposant en ammoniaque. Nous avons préparé deux flacons contenant chacun 1 gr. de drogue pulvérisée et 5 cc d'eau distillée, l'un a été chauffé à l'étuve à 100° pour détruire les ferments et servir comme témoin : ensuite tous les deux sont traités par quelques gouttes de toluène et 1 cc de solution d'urée à 1% puis placé à l'étuve à 37°. Au bouchon de chaque flacon est fixé une bande de papier de tournesol rouge humide qui en présence d'ammoniaque vire au bleu. Le papier de tournesol est resté tel qu'il était ; nous avons constaté l'absence d'*uréase.*

4° **Lipase :**

Suivant la méthode employée par Lobstein pour la recherche de la lipase chez le bacile tuberculeux nous avons préparé quatre flacons dans iesquels nous avons mis 2 grammes de poudre fermentaire dans 10 cc. d'eau distillée. Deux de ces flacons ont été mis au bain marie bouillant pendant 2 heures pour détruire les ferments. Après refroidissements nous avons ajouté à un des flacons chauffé et à un non chauffé, 3 cc. d'huile de ricin, les deux autres servant comme témoins. Le tout est placé à l'étuve à 37° pendant trois jours.

Après ce temps, nous avons ajouté dans chaque flacon 25 cc. d'aclool,à 95°, préalablement neutralisé, ce qui donne un liquide homogène, l'huile de ricin étant soluble dans l'alcool et nous avons dosé l'acidité au moyen de NaoH N/10 en présence de phonéphtaléine. Nous avons obtenu le virage pour les quatre flacons avec 5 cc. 25 : donc absence de lipase.

En résumé, nous ne pouvions conclure que la feuille du Corchorus Olitrorius est privée de ferments, car nous avons opéré les réactions que dans la drogue desséchée à plusieurs reprises par la chaleur : dans des enzymes, la température qui joue le grand rôle vers 85° supprime l'activité fermentaire, donc il risque de les faire disparaître par la dessication qu'ils ont subi.

5° Recherche de l'émulsine :

Dans un flacon on introduit :

5 gr. de poudre de feuille.
0 gr. 25 d'amygdaline.
30 cc. d'eau distillée.

Le flacon est fermé par un bouchon auquel on a soin de fixer un papier picrosodé de guignard, le flacon est placé à l'étuve à 37° degré pendant 6 heures.

En présence d'émulsine, l'amygdaline est décomposée, et parmi les produits qui se forment se trouve l'acide cyanhydrique qui colore en rouge le papier réactif par formation d'acide isopurpurique.

La réaction a été négative.

En conclusion, les feuilles du Corchorus Olitorius ne contiennent pas de ferments et de diastases.

b) Essais chimiques quantitatifs

1° Dosage du résidu extractif de la solution aqueuse.

Dans une capsule tarée, nous avons mis 10 cc. de liqueur aqueuse à 10% en faisant évaporer à sec d'abord au bain marie, puis à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant. Nous avons obtenu un extrait jaune poisseux du poids de 0,070, soit 7% de la poudre de feuille desséchée.

2° Dosage du résidu alcoolique après l'épuisement aqueux.

Nous avons pris 5 gr. de poudre sèche, provenant de l'épuisement à l'eau, en traitant 50 cc. d'alcool à 95° à l'étuve, à 37° pendant 24 heures, puis, nous avons filtré au filtre Buchner 10 cc. de cette liqueur alcoolique évaporés dans une capsule tarée au bain marie, enfin desséchés jusqu'à poids constant à l'étuve à 80°, ont abandonné un résidu brun résineux égal à 3,4%.

Humidité — Cendre

Humidité : on a pesé bien exactement 10 gr. de feuilles de Corchorus Olitorius dans un cristallisoir taré ; on a desséché ensuite le produit à l'étuve à 100° à poids constant.

Après refroidissement, la perte constatée en eau est de 3,50%.

Cendres : Dans une capsule on a disposé 10 grs de feuilles qui ont été soumis à l'incinération au four à moufle pendant 12 heures ; les cendres obtenues sont blanches et représentent 12,35% des feuilles. L'analyse des constituants a été pratiquée selon les méthodes usuelles d'analyses et nous avons pu caractériser les éléments suivants :

Carbonate, Phosphate, Fer, Sulfate, Chlorure, Calcium, Magnésie, Sodium, Potassium, Oxalate.

Nous avons constaté l'absence de Manganèse et de Cuivre.

Afin de rechercher les composés volatils à la température du four, nous avons traité 5% de pulpe au four et arrêté l'opération, dès la formation d'un charbon compact, nous l'avons épuisé par l'eau bouillante et dans la solution on a pu caractériser : Nitrate (réaction à la brucine) ; Chlorure (réaction au nitrate d'argent.

Dosage du Fer

Le dosage du fer peut se faire par une méthode pondérale ou encore colorimétriquement ; nous avons préféré employer cette dernière méthode.

10 grammes de pulpe desséchée ont été incinérés et les cendres obtenues ont été traitées par de l'acide chlorhydrique et évaporées à sec au bain marie. Le résidu obtenu a été soumis à l'action de l'acide nitrique et évaporé à nouveau : ce second résidu est traité par 25 cc. d'eau distillée qui solubilise entièrement le fer ; puis nous avons dosé colorimétriquement sous forme de sulfocyanure ferrique rouge par comparaison avec une solution de sulfate ferrique anhydre à 0,271% : 1 cc. de celle-ci contient 1 mg. de Fe. Nous avons mélangé 1 cc. de solution ferrique préparée avec 1 cc. de solution de sulfocyanure de K à 1/10 et complété à 100 cc avec de l'eau distillée : ceci constitue

la solution type prête à être mise au colorimètre. D'autre part, nous avons pris 10 cc. de la solution à doser en ajoutant également 10 cm³ SCyK à 1/10 et que nous avons complété jusqu'à 100 cc. avec de l'eau distillée ; cette solution était plus foncée que la solution type. Nous avons alors fait une dilution au 1/5e avec la solution initiale et nous avons comparé les deux solutions au colorimètre de Duboscq en dosant par le changement d'épaisseur. Calcul :

Solution type contient 1 mg. de Fe par 1 cm³.

— diluée au 1–5° contient 1 mg de Fe par 1 cm³.

Fe dans la prise d'essai = 500 × 2,5 = 1,25 mg/10 g.

ce qui fait 0,125 de Fe pour 100 gr. de drogue.

Dosage du Phosphore

On a employé la méthode utilisée par Mme SÖRENSEN modifiée par MACHEBŒUF (1) et M. FLATTER (2). Nous avons traité dans un ballon de Kjeldahl 1 gr. de feuilles préalablement desséchées par 8 cc. d'acide sulfurique concentré. Lorsque la substance a été convenablement attaquée, on a ajouté une quantité équivalente d'acide azotique et chauffé jusqu'à décoloration totale en ajoutant si nécessaire quelques cc. d'acide azotique. La liqueur obtenue est diluée de deux fois son volume au moyen d'eau, puis on a ajouté 12 cc. de solution de nitrate d'ammoniaque saturé ; on a chauffé au bain marie ; la solution a été ensuite additionnée de 36 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque, puis chauffé à nouveau au bain marie ; nous avons obtenu un précipité jaune que l'on recueille sur un filtre d'Iéna lavé à l'alcool à 50° et dissout dans de l'ammoniaque au 1/4. Afin d'éliminer l'ammoniaque, nous avons ajouté 25 cc. de soude N/25 et chauffé. A ce moment, la soude ajoutée a été neutralisée par la même quantité d'acide sulfurique N/25 et finalement on a procédé au titrage par la soude N/25 en présence de phénolphtaléine. Il suffit alors de multiplier le résultat par 4.48 pour avoir le pourcentage en milligrammes de phosphore. Il nous a fallu 31 cc. 5 de soude N/25, ce qui représente 0.141 % en phosphore ou 0.322 % en P^2O^5 de plante sèche.

Dosage du calcium et du magnésium

La méthode de MM. Lematte, Boinet et Kahane (3), donne les meilleurs résultats pour ces dosages, mais avant tout nous avons effectué la destruction des matières organiques en introduisant dans un ballon de Kjeldahl 50 cc. du mélange d'acides (acide sulfurique pur à 66° 35 cm^3 acide perchlorique pur (D = 1,62), 65 cm^3), puis nous avons ajouté chaque fois 1 gramme de drogue pulvérisée, renouvelée après le chauffage lent au bain de sable jusqu'à la quantité exacte de 5 grs. A partir de cette désagrégation complète, la mousse noire est chauffée à feu nu jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches de SO^4H^2, afin d'obtenir une solution parfaitement liquide.

Cette solution est concentrée par évaporation, puis additionnée de deux gouttes d'une solution à 1 % d'hélianthine et d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline: il s'est formé un précipité. Pour le dissoudre, nous avons versé 2 cc. d'une solution saturée et chaude de HN^4Cl, la quantité nécessaire d'une solution saturée de nitrate d'ammoniaque, 2 cm^3 d'une solution saturée et bouillante d'acide oxalique (addition de deux gouttes d'HCl concentré pour virer l'hélianthine), NH^4OH pour neutraliser et enfin 2 cm^3 d'oxalate d'ammoniaque. Nous avons laissé déposer pendant quatre heures seulement ; le précipité est filtré et lavé avec de l'eau froide jusqu'à ce qu'une goutte de lavage ne décolore plus la solution étendue de MnO^4K. Le filtrat est réservé pour dosage de Mg et le précipité sur le filtre est traité goutte à goutte par une solution d'acide sulfurique à 6 %. La solution et l'eau de lavage sont recueillies dans un bécher que nous avons mis dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau à 60° ; nous avons effectué un titrage avec une microburette contenant une solution de MnO^4K à 0,16 gr. pour 1000 jusqu à coloration rose pendant trente secondes.

D'autre part, nous avons réservé le filtrat précédent dont la solution est privée de Ca et ramenée à un volume de 15 cc. La solution est saturée avec la soude en présence de phénolphtaléine puis acidulée par quatre gouttes d'HCl et ajouté 0,50 gramme de phosphate de soude. A l'ébullition, pendant quelques minutes, nous avons ajouté 10 cm^3 d'NH^4OH. Après quatre heures, nous avons recueilli le précipité sur un filtre pondéral et lavé avec l'eau ammoniacale jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laisse plus aucun résidu sur une lame de verre. Alors nous

avons calciné ce précipité et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

a) MnO^4K à 0,16 0/00 écoulé : 39 cm^3.

Soit 39 $\times$0,00014 $\times$ 20 = 0,1092 gramme de Ca pour 100 grammes de drogue.

b) Poids de pyrophosphate de Mg.

Soit 0,015 $\times$ 0,1885 $\times$ 20 = 0,0565 gramme pour 100 gr. de drogue.

Dosage pondéral du Calcium

Nous avons effectué la destruction des matières organiques en introduisant dans un ballon de Kjeldahl 50 cc. du même mélange d'acide puis nous avons ajouté chaque fois un gramme de drogue pulvérisée, renouvelée après le chauffage lent au bain de sable jusqu'à la quantité exacte de 5 grammes à partir de cette désagrégation complète la mousse noire a été chauffée à feu nu jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches de H^2SO^4 afin d'obtenir une solution parfaitement limpide qui a été traitée exactement de la même manière que dans le dosage précédent jusqu'à l'obtention du précipité de Calcium. On lave le précipité par l'eau bouillante jusqu'à ce que le filtrat ne précipite plus par NO^3Ag, ni par le Cl^2Ca. On sèche le précipité à l'étuve. Dans un creuset taré, on chauffe d'abord le papier filtre avec les débris du précipité, on ajoute ensuite le précipité recueilli sur papier glacé noir, puis on ajoute quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque et on calcine jusqu'au rouge :

Poids du précipité :

0,0098 $\times$ 20 $\times$ 0,56 = 0 gr. 110% en Ca.

ANALYSE GÉNÉRALE PAR LA MÉTHODE DES DISSOLVANTS SUCCESSIFS ET DOSAGE DES MATIÈRES ÉLABORÉES DU CORCHORUS OLITORIUS

Une méthode de recherche systématique est presque impossible en chimie végétale, par suite de l'immense variété des produits organiques élaborés par la plante. Si nous avons tout de même choisi la méthode préconisée par DRAGENDORFF (4), puis par ROSENTHAL (5), WATTIEZ et STERNON (6), c'est pour avoir un aperçu plus net sur les éléments contenus dans la drogue, apreçu qui nous a permis d'orienter nos recherches.

Le principe de la méthode consiste à traiter les feuilles préalablement desséchées et pulvérisées par divers solvants, les résidus obtenus après évaporation des solvants ont été pesés et analysés.

Nous avons utilisé 25 grammes de poudre et employé les dissolvants suivants :

1° Ether de pétrole de point d'ébullition situé entre 35° et 40°.

2° Ether sulfurique pur.

3° Alcool absolu.

4° Eau.

5° Eau alcaline.

Ces extractions ont été faites à la température ordinaire du laboratoire et le solvant est laissé en contact le temps suffisant, c'est-à-dire, jusqu'à ce qu'il passe incolore.

1° EXTRACTION A L'ÉTHER DE PÉTROLE.

Ce solvant avait été préconisé en premier lieu par DRAGENDORFF (7), qui avait reconnu qu'il solubilisait les matières grasses sans toucher aux substances résineuses. Voici la tech-

nique que nous avons suivi : 25 grammes de feuilles pulvérisées bien homogènes, séchées, ont été additionnés de 10 fois leur poids d'éther de pétrole léger et mis à macérer à la température du laboratoire pendant dix jours en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, le liquide de couleur vert foncé a été évaporée à la température ordinaire dans un cristallisoir taré. Le résidu jaune verdâtre et poisseux constitue 2,240 % des feuilles pulvérisées sèches.

Dans ce résidu, nous avons pu mettre en évidence :

a) **De la chlorophylle.**

Une solution alcoolique observée aux rayons ultraviolets émis par une lampe de Wood présente une fluorescence orangée très marquée ; examinée au spectroscope, nous avons pu constater le spectre d'absorption, caractéristique de la chlorophylle.

2° EXTRACTION A L'ETHER SULFURIQUE.

La pulpe ainsi traitée par l'éther de pétrole, puis desséchée et extraite par 250 cm^3 d'éther pendant huit jours à la température ordinaire. Le solvant s'empare des matières résineuses de la chlorophylle et de quelques acides.

La solution obtenue est verte, le résidu obtenu après évaporation du solvant est de 1,800 % de la drogue.

Le résidu est successivement traité par de l'eau neutre de l'eau alcaline par de l'alcool et de l'éther. Ce dernier solvant nous a laissé de la résine.

Etude de la résine.

Afin de la purifier puisqu'elle est souillée de matières grasses et de chlorophylle, nous l'avons dissoute dans de l'alcool à 95° chaud, acidulé légèrement par de l'acide chlorhydrique et précipité par l'eau. Nous avons recommencé cette opération plusieurs fois, il nous est finalement resté une poudre légèrement colorée en jaune clair que nous avons lavé à l'eau distillée afin d'éliminer l'acide, séchée à l'étuve et pesée.

Elle existe dans la proportion de 0,444 % des feuilles séchées.

Nous avons pu déterminer les caractères suivants :

Insoluble dans l'éther de pétrole et l'eau.
Soluble dans l'éther et l'alcool éthylique surtout à chaud.
Avec la soude coloration jaune et dissolution ensuite.

3° SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'ALCOOL ABSOLU

Nous avons desséché le résidu des extractions précédentes il a été ensuite traité par l'alcool absolu pendant le même temps. Au bout d'une semaine de macération on obtient par filtration un liquide jaune brunâtre ; on évapore le solvant et on pèse le résidu. L'extrait alcool jaune constitue 4,248% des feuilles sèches. Le résidu que nous avons ainsi préparé renferme du tanin. Le résidu est repris par l'eau bouillante et dans la solution ainsi obtenu nous avons pu caractérisé le tanin par l'acétate de zinc ammoniacal et les sels de fer.

Etude des tanins.

Les tanins sont des corps très répandus dans le régne végétal ; actuellement on comprend sous le nom de Tanoïdes des principes immédiats végétaux non azotés, amorphes, de saveurs astringente, souvent différents dans leur structure chimique et donnant avec les sels de fer des précipités noirs ou verts.

Classification des tanins. Il existe de nombreuses classifications de ces corps ; les unes se fondent sur le mode de formation dans les végétaux, soit normales, soit d'origine pathologique (telle est la classification de WAGNER (8) ; les autres sont basées sur diverses réactions chimiques (citons par exemple, les classifications de BRISSEMORET (9), de DEKKER (10), etc...).

La meilleure est celle qui tient compte des produits fournis à la distillation et à la fusion alcaline (classification de MEUNIER et JAMET, de FREUDENBERG (11), et celle plus détaillée de WATTIEZ et STERNON (12).

On considère :

a) Les tanins hydrosolubles ou pyrogalliques donnant du pyrogallol à la distillation sèche.

b) Les tanins condensés ou catéchiques donnant de la pyrocatéchine à la distillation sèche.

Comme certains, de ces tanins fournissent à la fusion alcaline de la phloroglucine, on a distingué des sous groupes :

— Tanins catéchiques non phlorogluciques.

— Tanins catéchiques phlorogluciques.

Extraction.

Voici comment nous avons opéré cette extraction.

La pulpe, en essai est traitée à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant fort ; la solution obtenue est évaporée dans le vide et le résidu est repris par de l'eau chaude (élimination des graisses, résines). La solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb en fractionnant la précipitation, la première et la dernière partie étant rejetée ; immédiatement après (afin d'éviter les transformations) le précipité plombique est mis en suspension dans l'eau, le plomb est enlevé par l'H^2S et la solution est concentrée dans le vide. La solution aqueuse est saturée de chlorure de sodium est traitée à plusieurs reprises par de l'éther acétique. Le solvant évaporé nous a laissé une petite quantité de poudre brun jaune, que nous avons desséchée. La solution aqueuse est faiblement acide au tournesol.

Réactions.

Voici les résultats avec les principaux réactifs :

a) Le perchlorure de fer utilisé en solution très diluée nous donne une coloration verte, puis précipité vert noirâtre.

b) L'acétate de cuivre donne un précipité très verdâtre.

c) L'hypochlorite de soude : coloration orangée.

d) La gélatine est précipitée de ces solutions.

e) Le réactif de Braemer à l'acétatungstate de soude produit avec le liquide un précipité blanc jaunâtre.

f) Les alcaloïdes sont précipités de leur solution et il se produit une coloration blanc chair.

Ces réactions étant effectuées, il est important d'examiner les produits fournis à l'hydrolyse, à cet effet, nous avons introduit une petite quantité de tanin dans un tube avec de l'acide chlorhydrique à 2%, puis nous l'avons maintenu pendant plusieurs heures à la température de 100° et recherché le glucose selon la méthode ordinaire. Le tanin réduit la liqueur de Fehling après hydrolyse. Le tanin en question semble donc être un véritable glucoside.

Essais de différenciations.

Recherche du tanin pyrogallique (spécial).

Nous avons employé la méthode de GILSON (13), d'ailleurs le mode d'extraction est décrit à la pharmacopée de 1908 et de 1937.

Dans un appareil à déplacement muni d'un robinet, nous avons introduit une couche d'ouate à la partie inférieure, puis au-dessus, 10 grammes de drogue grossièrement pulvérisée.

D'autre part, nous avons préparé un mélange de 100 cm³ d'éther, 12 cm³ d'alcool à 95° et 4 cm³ d'eau, puis nous avons fait mouiller la poudre et laisser au contact pendant 24 heures.

Après ce temps, nous avons épuisé la totalité de cette liqueur en suivant les règles de la lixiviation et en écoulant dans un vase. La solution séparée en deux couches, est versée en totalité dans une ampoule à décantation additionnée de 6 cm³ d'eau distillée et agitée vivement. Après repos, les deux couches se sont séparées nettement ; la partie inférieure est décantée et retraitée par l'éther puis évaporée dans une étuve à 50° (14).

Après avoir pesé le résidu obtenu, nous avons fait les réactions de caractérisations :

Poudre jaune verdâtre d'une saveur astringente caractéristique, soluble dans l'eau, insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et les huiles grasses.

La solution aqueuse est faiblement acide au tournesol ; elle précipite par le perchlorure de fer en gris. Pour caractériser le tanin pyrogallique nous avons fait la réaction analytique de formol chlorhydrique : la solution étendue de tanin est chauffée avec un mélange de formol et d'acide chlorhydrique ; dans cette condition, la précipitation *ayant eu lieu* a indiqué l'absence du tanin pyrogallique.

Notes. — *Réaction de Formaldéhyde.*

50 centimètres cubes de solution tannique additionnés de 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 10 cc. de formol à 4%. On porte à l'ébullition pendant 30 minutes ; il se forme un faible précipité immédiat ; et la coloration du liquide vire au rouge ; la solution filtrée puis additionnée d'une solution d'alun de fer et d'acétate de soude ; nous avons obtenu un précipité immédiat.

Essai au sulfhydrate d'ammonium. On maintient à l'ébullition pendant deux minutes 25 cm³ de solution de tanin additionnés de trois gouttes SO^4H^2, on ajoute alors 5 grammes de ClNa et on laisse reposer dix minutes, on filtre ensuite, on ajoute 15 cm³ H^2O et 15 gouttes de sulfhydrate d'ammonium, la solution n'est pas précipitée.

Essai à l'eau de brome. A une solution de tanin, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique et on sature d'eau de brome jusqu'à dégagement de vapeur de brome. Nous avons obtenu ainsi que cela se produit avec les tanins catéchiques un précipité.

Nous basant sur ces trois réactions précédentes, nous pouvons faire entrer notre tanin selon la méthode de ROSENTHALER (15) dans le premier groupe de Quebracho.

Ces différentes réactions ont été complétées par une fusion alcaline, le tanin est traité par de la potasse solide et le mélange a été fondu. Le liquide épais rouge brun obtenu est traité par de l'eau acidulée. Dans cette solution, nous avons pu mettre en évidence la phloroglucine.

Une partie de la solution est traitée par le nitrate d'aniline et du nitrite de soude, il y a formation d'un précipité rouge cinabre d'azo-benzolphloroglucine : caractéristique :

$$C^6H\ (OH)^3\ (N = NC^6H^5)^2$$

D'autre part, la solution aqueuse traitée par l'éther donne un léger résidu qui nous a donné un anneau blanc avec la lessive de soude.

Le tanin rentre dans la catégorie des tanins pyrocatéchiques phlorogluciques et semble se rapprocher du groupe de Quebracho.

Dosage. — Le dosage a une importance assez grande au point de vue de son action thérapeutique : on a proposé un grand nombre de dosages. DAVY (16) a indiqué une méthode de dosage basée sur la précipitation du tanin par la gétaline, mais ce précipité passe à travers le filtre. MULLER a tourné la difficulté en ajoutant de l'alun, le précipité se sépare alors complètement.

Le plus souvent, on utilise la particularité du tannin de précipiter par les métaux et là encore de nimbreux procédés ont été préconisés ; on a utilisé tout à tour l'acétate de plomb (JACOBSON (17), le chlorure d'étain (PERSOZ (18), l'émétique GERLAND (19), qui ne donnent pas de résultats satisfaisants. Enfin, nous avons utilisé l'acétate de cuivre utilisé par SACKUR et EDER (20) : nous avons jugé utile d'extraire 25 grammes de pulpe de *Corchorus* sèche entièrement par l'alcool bouillant, puis d'éliminer entièrement ce solvant dans le vide.

Le résidu est repris par de l'eau chaude et additionné de 30 cm^3 de solution d'acétate de cuivre à 5% puis filtré. Le filtrat doit être vert, preuve que le réactif a été en excès. Le précipité recueilli sur filtre pondéral a été rapidement lavé à l'eau chaude, séché à l'étuve et calciné dans un creuset taré. Le résidu a été recalciné en ajoutant CH^3COOH. L'oxyde de cuivre a finalement été pesé, en admettant que 1 gramme de CuO correspond à 1,306 de tanin, nous avons trouvé 0,126 dans la prise d'essai :

$$\text{Tanin } \% = 0{,}126 \times 1{,}3061 \times 4 = \mathbf{0{,}658\%}$$

4° EXTRACTION DE L'EAU NEUTRE.

La substance desséchée à 40° est traitée par de l'eau distillée et laissée macérer à la température ambiante ; après de fréquentes agitations on filtre au bout de 48 heures sur le même filtre ayant servi aux opérations précédentes ; on fait une dernière macération et on lave le résidu sur le filtre.La solution filtrante est brun jaunâtre, d'odeur fraîche de thé, de saveur fade, par évaporation nous obtenons un résidu rouge brunâtre de consistance sirupeuse pesant 10 grammes 28%. Dans ce résidu, ont passé en solution des principes pectiques, des acides, des sucres et autres hydrates de carbone, des matières albuminoïdes, des mucilages et des gommes. Afin de rechercher

les principes mucopectiques, nous avons ajouté au résidu précédent de l'eau et la solution a été additionnée d'alcool à 95°. Nous avons immédiatement obtenu un précipité blanc muqueux, et une solution réduisant la liqueur de Felhsing.

Matières pectiques et gommes.

Les matières pectiques ont été signalées pour la première fois par BRACONNOT (21), en 1831, dans un grand nombre de fruits ; ce sont des composés très répandus, en outre, dans tout le règne végétal, où elles semblent jouer un rôle important dans l'élaboration des membranes cellulaires ; ils constituent, d'autre part, surtout dans les fruits charnus une véritable matière de réserve et BRIDEL (22) admet même que ce sont des régulateurs de la pression du gaz carbonique et que ces composés doivent jouer un rôle prépondérant dans l'assimilation chlorophylienne. Aussi, ne faut-il pas s'étonner que de nombreux travaux aient été effectués sur ces principes dont la constitution jusqu'à ces derniers jours était encore peu connue. A la suite des travaux de BRACONNOT en 1831, il faut citer ceux de FREMY (23), en 1840, qui indiquent que la pectine existe dans le fruit sous forme de pectase insoluble, ceux de BERTRAND et MALLEVRE (24) ; en 1868, c'est SCHEIBLER (25) qui réussit par hydrolyse acide de ces produits à caractériser la présence d'arabinose ; une étude approfondie et remarquable nous est fournie en 1898 par BOURQUELOT et HERISSEY (26) qui donnent un mode d'extraction et plusieurs réactions caractéristiques.

Un nouvel élément de leurs constitutions, l'alcool méthylique est découvert en 1914 par Von FELLENBERG (27), et en 1917 par EHRLICH (28) qui isola l'acide pectique. En 1924 J. CHARPENTIER (29), arrive en mettre en évidence la présence de galactose. C'est à la complexité de toutes ces découvertes que se sont finalement attaqués en 1929 F. EHRLICH et F. SCHUBERT (30) qui, à la suite d'une étude remarquable et approfondie, ont pu démontrer que la base de l'acide pectique était constituée par un acide tétrabasique, l'acide tétragalacturonique sur lequel se fixe l'alcool méthylique, le galactose, l'arabinose et l'acide acétique.

Classification. — On distingue les trois types suivants :

a) Arabine : complètement soluble dans l'eau.

b) Bassorine et Cerasine, partiellement solubles dans l'eau où elles se gonflent.

c) Mucilages et pectines : ces substances donnent à peu près intégralement des gelées.

Nous avons fait appel à des méthodes pour la recherche des gommes :

Extraction. — On s'est adressé à la méthode de BOURQUELOT et HERISSEY (26), préconisée par Monsieur GUILLAUME et Mme P. WEILL (31) dans leur étude sur les matières pectiques : 25 grammes de pulpe sèche sont traités par l'alcool bouillant afin d'éliminer toutes les matières solubles dans ce solvant. Le résidu desséché a été repris par de l'eau bouillante à plusieurs reprises et la pectine a été précipité par de l'alcool fort renfermant 1% d'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé avec de l'alcool puis de l'éther et jeté sur un filtre pondéral, desséché à 80° et pesé. Nous avons obtenu un poids de 1 gr. 90, soit 7,60 grammes % de gomme et matières pectiques.

Ce précipité présente les caractères suivants : la solution aqueuse est coagulable par l'eau de baryte et l'eau de chaux ; elle précipite par addition de quelques gouttes de lessive de soude, puis trois gouttes de ClH, et est coagulée par les acétates de plomb précipité par le sulgate de cuivre à 4% (Réaction de Kopaczewski (32).

Parmi les réactions, bien peu sont spécifiques et il faut séparer les gommes et mucilages des matières pectiques. Le meilleur procédé est celui de Carré et Heynes, modifié par EHRLICH, SEMICHON et FLANZY (33) qui consiste à peser la pectine sous forme de pectate de calcium et dont nous donnons ci-dessus, la technique. Le précipité précédent est dissous dans de l'eau distillée bouillante et additionnée de potasse à 60 0/00 de carbonate ; on refroidit le mélange pendant une heure. A près ce temps, on ajoute de l'acide acétique, puis un quart d'heure après du chlorure de calcium. Le mélange est porté au bain-marie et chauffé au réfrigérant à reflux. Le pectate de calcium précipite ; on le recueille sur un filtre pondéral séché et pesé.

Papier pondéral = 0,346,

Papier pondéral + Pectate de calcium = 0,915.

Pectate de Calcium : 0,569 × 4 = 2,327 gr. de la drogue sèche.

La solution obtenue après filtration est additionnée d'alcool à 95° et la gomme précipitée est recueillie de la même façon séchée et pesée.

Gomme trouvée = 5,730 gr.

Par différence entre le poids global de gomme + matières pectiques, précédemment donné et celui de la gomme pure, on obtient celui de la pectine pure :

7,60 — 5,730 = 1,870 gr. % de feuilles sèches.

Réactions d'identité concernant la gomme.

La gomme se présente sous forme de poudre brunâtre collant sous la dent soluble dans l'eau. Les gommes sont des pentohexosanes et afin de déterminer quels étaient les sucres qui entraient dans la solution nous avons hydrolysé la gomme. Sur cette solution, nous avons fait les réactions suivantes :

a) *Réaction de Neumann* (34). — A 1 cm³ de solution en essai on ajoute 5 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ de solution alcoolique d'orcine. On fait bouillir et on ajoute à la liqueur bouillante de l'acide sulfurique pur. Nous avons obtenu une coloration rouge violet (caractéristique de l'arabinose).

b) *Les osazones.* — On met en contact 1 cm³ de phénylhydrazine avec 1 cm³ d'acide acétique cristallisable et 1 cm³ de solution d'acétate de soude à 25 % et 2 cm³ d'une solution sucrée obtenue par hydrolyse de la gomme. On porte à l'ébullition pendant 2 heures. Le précipité obtenu est jeté sur un filtre et traité par l'eau bouillante. Le précipité est soluble dans l'ammoniaque. Au microscope, ce précipité se montre constitué par des lames tabulaires.

La gomme est donc constituée par un galactoarabane.

Préparation du mucilage du Corchorus.

Nous avons utilisé la méthode de BOURQUELOT et HERISSEY; cette méthode, déjà exposée pour la préparation de gommes et de matières pectiques se résume comme suit : 50 gram-

mes de feuilles desséchées et pulvérisées sont traitées par l'alcool fort. Le résidu constituant la poudre a été repris plusieurs fois par l'eau bouillante. Le mucilage précipité, lavé avec de l'alcool fort, puis de l'éther à plusieurs reprises ; on le jette sur un filtre pondéral ; on dessèche à 80°. On obtient ainsi une poudre collante ; cassant sous la dent de goût fade et d'une couleur jaune brunâtre. Le mucilage est ainsi purifié.

Etude du Ph des solutions mucilagineuses.

Pour étudier les variations du Ph des solutions de mucilage, nous avons préparé quelques solutions dans l'eau distillée de mucilage brut à 0,20 % les échantillons obtenus avaient l'aspect des solutions colloïdales.

Nous avons tracé les courbes de saturation de cette solution en portant sur l'axe des X les centimètres cubes de soude N/10 dans le sens positif et, dans le sens négatif, les centimètres cubes d'acide chlorhydrique N/10 ; sur l'axe des y la force électromotrice exprimée en millivolts.

Avant d'entrer dans le détail de notre travail, exposons d'abord les notions générales sur la concentration d'hydrogène. On va rappeler quelques notions sur cette constante physique. Nous savons bien que tout corps en solution s'ionise, c'est-à-dire, qu'il est capable de se diviser en deux parties chargées d'électricité qu'on appelle « ions ». Par exemple le NaCl donne Na^+ et Cl^- ce sont des ions et par le fait même les propriétés de Na et de Cl sont masquées par les charges électriques Un acide de formule générale RH s'ionise en R^- et en H^+. C'est le ion H qui supporte la propriété acide. Mais jamais un acide ne s'ionise complètement en solution ; il y a toujours une partie de la molécule qui reste non dissociée. C'est pour cela qu'on distingue :

1° *L'acidité totale* qu'on peut neutraliser par une quantité de base équimoléculaire.

2° *L'acidité actuelle* qui exprime la quantité d'ions H dissociés dans la solution. Il y a toujours équilibre entre les ions et les molécules qui se dissocient. Cet équilibre ne dépend uniquement que de la température et jamais de l'état de dilution de la solution.

La loi de cet équilibre « de dissociation » n'est qu'une généralisation de la loi d'action de masse d'Ostwald.

Soit (H.OH) la concentration des molécules de l'eau et soient H + et OH — celles des ions ; la loi s'écrit :

$$\frac{(H^+)\,(OH^-)}{H^2O} = K$$

où K représente la constante de dissociation.

Mais H^2O est très grand par rapport à H^+ et OH^- et on peut écrire :

$$(H^+)\,(OH^-) = H'$$

La connaissance de l'un de ces deux facteurs suffit pour connaître l'autre qui lui est lié. On choisit généralement la concentration en ions H^+. Dans l'eau, il y a une faible proportion de molécules ionisées. La concentration en ions H^+ = à celles des ions OH^- est égale à une concentration plus forte en H^+ traduit une acidité croissante, une concentration plus faible traduit une alcalinité croissante.

SORRENSEN substitua à ce nombre d'ions peu commode à manier, car il est décimal, son logarithme changé de signe, par exemple 10^{-n} a pour logarithme — n changé de signe donne « *n* » : c'est le Ph ou « puissance d'hydrogène ».

Précisons un peu la notion des constantes de dissociation introduite dans la formule d'Ostwald. Soit un acide PH qui se dissocie en deux ions R^- et H^+ :

Soit (n) la concentration moléculaire.
(a) le degré de dissociation.

La concentration (R —) sera (an).

Celle de (H^+) sera aussi celle de (R^-) (an).

Et celle de (RH) égale à la différence sera : n — an = (1 — a) n et :

$$\frac{(R^-)\,(H^+)}{RH} = K$$

peut s'écrire : $$\frac{an \times an}{(1 - a)\, n} = K$$

et : $$\frac{a^2 n^2}{(1 - a)\, p} = K$$

ce qui fait : $$\frac{a^2 n}{1 - a} = K$$

Or K est indépendant de la concentration c'est une caractéristique de l'électrolyte. K exprime donc la faculté de dissociation d'un corps qui est la même à toutes les dilutions, seule la température la fait varier.

Reprenons la loi d'Oswald :

$$\frac{(H^+)\,(R^-)}{RH} = K$$

écrite sous forme logarithmique, nous aurons :

$$\text{Log}\,(H^+) + \log \frac{(R^-)}{RH} = \log K$$

ou $$-\log\,(H^+) = \log \frac{(R^-)}{RH} = \log K$$

en remaequant que $-\log\,(H^+) = pH$ par définition, et en introduisant les valeurs de a et de n définies précédemment :

$$pH = \log \frac{an}{(1 - a)\, n} \log K$$

posons par définition et par analogie avec celle du PH : log K = pK

$$pH = \log \frac{a}{1 - a} + pK$$

lorsque la moitié des molécules est dissociée :

$a = 1/2$ et par suite le rapport $\frac{a}{1 - a}$ égale l'unité et

$$\log \frac{a}{1 - a} = 0.$$

Donc, dans ce cas, PH = PK, Le PK est donc mesuré par le PH à l'instant qui correspond à la demi-saturation.

Les méthodes de mesures que nous avons employées sont uniquement les méthodes électrométriques car les méthodes colorimétriques manquent de précision dans le cas de notre étude.

Ces méthodes sont basées sur les propriétés des piles de contact. Une telle pile est constituée par une chaîne liquide comprenant deux solutions de concentration C_I et C_2 d'un sel dans lequel plongent des électrodes du même métal.

La chaîne est ainsi disposée :

Electrode E_I — Solution C_I — Solution C_2 — Electrode E_2.

Cette dernière est reliée à C_2 par un circuit métallique.

Les pressions osmotiques des ions du métal de l'électrode et celle de l'électrolyte qui sont différentes tendent à s'équilibrer. Il en résulte un certain travail. NERNST assimilant ce cas qui est celui des dilutions isothermes, à la détente isotherme des gaz parfaits, a évalué le travail élémentaire par une variation infiniment petite et par intégration, le travail total. Ce qui permet de calculer la force électromotrice de contact entre l'électrode et la solution.

La formule de NERNST est la suivante :

$$E = \frac{RI}{F} \times \log \frac{C_I}{C_2}$$

où R = constante des gaz parfaits,
T = température absolue,
F = faraday (96.600 coul.).

Remplaçons dans la formule de Nernst les constantes par leurs valeurs en transformant le logarithme népérien en logarithme vulgaire (ceux qui figurent dans l'expression de pH). On a log = 2,3 log 10.

$$E = \frac{RT}{F} \times 2{,}3 \frac{C_1}{C_2}$$

ce qui donne pour t = 18°, T = 18 + 273

$$E = 0{,}058 \log \times \frac{C_1}{C_2}$$

Considérons maintenant qu'une solution acide ou alcaline étant une solution d'ions H^+, plus ou moins concentrée, nous aurons une différence de potentiel E, qui sera fonction de la concentration en ions H^+ et que nous pourrons mesurer avec la chaîne précédente, à la condition d'avoir une électrode de même matière que l'ion, c'est-à-dire, en hydrogène. De plus, si l'une des concentrations est connue, l'autre sera déterminable.

On choisira par exemple $C^1 = 1$ qui donne :

$$E = \frac{RT}{F} \; 2{,}3 \log \frac{1}{H^+}$$

ou encore $$E = \frac{RT}{F} \times 2{,}3 \; pH$$

ce qui donne : E = 0,058 pH à 18°.

Dans la pratique, devant la grande difficulté d'avoir une solution d'ions H + étalon (où C = 1), on emploie une autre

force électro-motrice de comparaison. Celle-ci est fourni par une pile au calomel de force électromotrice Eo.

La force électromotrice d'ensemble du système est :

$$E = \frac{RT}{F} \times 2{,}3\ pH + Eo$$

en posant : $2{,}3\ \frac{RT}{F} = B$

où B est un facteur qui ne dépend que de la température absolue ($B = 0{,}001983\ T$), sa valeur est pratiquement donnée par des tables. On a :

$$E = BpH + Eo$$

et

$$pH = \frac{E - Eo}{B}$$

formule ou Eo et B sont des constantes connues et ou E se mesure au potentiomètre.

Voyons maintenant les deux types d'électrodes que nous avons utilisées. Pour le tracé de la courbe des solutions tampons, nous nous sommes servis de l'électrode à hydrogène permettant des mesures très exactes sur laquelle on juxtapose un dépôt de chlorure de platine dépourvu de propriétés catalytiques.

La mesure des échantillons des solutions mucilagineuses a été effectuée au moyen de l'électrode d'antimoine ; qui permet des mesures rapides et élimine les principales causes d'erreurs, deux crayons d'antimoine pur qu'on prépare par fusion. Chacun d'eux plonge dans une solution en rapport avec l'électrode normale à KCl saturé et forme ainsi une pile. La première pile A est formé par la chaîne :

Sb /HCl.N /10 /KCl Pile au KCl saturé.

La seconde pile B est formé par la chaîne :

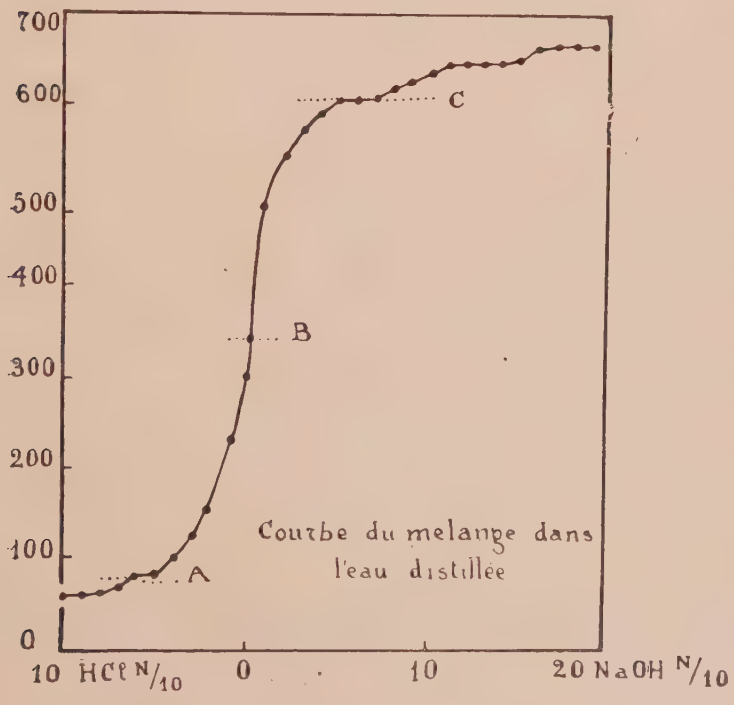
Sb / solution X /KCl pile au KCl saturé.

Les deux piles au KCl et les deux crayons d'antimoine étant identiques, les deux piles sont montées en opposition. On a

mesuré la tension extérieure E en mettant dans la pile B des solutions tampons à pH : 4,6 ; 7,29 ; 8,60 et 10,20 pour étalonner tout l'ensemble. Après cela, on construit la droite qui représente les Ph en fonction des valeurs trouvées en E. Cette droite se déplace d'un jour à l'autre, mais reste toujours parallèle à elle-même.

Le système des deux piles ainsi placé, on mesure la force électromotrice des solutions inconnues en les faisant défiler dans l'entonnoir de la pile B ; connaissant des forces électromotrices évaluées en millivolts mesurées au potentiomètre, on déduit le pH. La mesure dure environ 3 à 5 minutes.

On met dans le réservoir une suspension de mucilage et on mesure le pH après chaque affusion de réactif. Avec la soude N/10, il nous a fallu 16 cc. ; avec l'acide chlorhydrique N/10, il a suffi 9 cc. Le graphique représente la courbe de saturation de suspension de mucilage. Il présente deux points singuliers en A et C avec l'équivalence en B. Il y correspondrait les PK et les constantes de dissociations suivantes :



E = 75 millivolts PKa = 1,75 Ka = 1,7 10 — 2
E = 610 — PKb = 13,3 Kb = 5 10 — 14
E = 350 — PKc = 7,55 équivalence

Enfin, nous n'avons qu'effleuré ici la question trop complexe de l'état physico-chimique des mucilages et l'on comprend que ces substances doivent jouer non seulement le rôle d'élément de remplissage et de soutien, mais qu'elles peuvent rentrer aussi dans la circulation des matières assimilables comme les hydrocarbures et jouer un rôle important dans l'économie de la plante.

Etude des Glucides

Les solutions provenant de l'épuisement aqueux réduisant la liqueur de Fehling ; nous avons en conséquence, recherché, caractérisé et dosé les glucides. Ces composés ont, en effet, une importance prépondérante d'élaboration et surtout de réserve.

Analyse qualitative générale.

50 grammes de drogues sont mis en macération dans l'eau distillée, le tout est disposé à l'étuve à + 50° pendant une semaine. On filtre et on lave le résidu avec de l'eau afin d'entraîner le plus de sucre possible. Nous déféquons ensuite par l'acétate de plomb. Le précipité obtenu est gardé pour la recherche des acides. On élimine l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré à chaud. On filtre et on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique que l'on fait passer pendant 30 minutes ; ceci à une douce chaleur au bain marie. On neutralise par le carbonate de soude ; on concentre au bain marie jusqu'à obtention d'une consistance siropeuse.

Nous avons obtenu ainsi un liquide jaune qui peut renfermer des matières susceptibles de fausser les réactions de coloration (gommes par exemple).

Afin d'isoler les sucres, nous avons traité le résidu par quatre fois son volume d'un mélange d'alcool et d'éther (1/2), le liquide a été chauffé au bain marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après filtration le liquide éthéro-alcoolique est évaporé au bain-marie. Le résidu obtenu au cours de cette opération

est traité de la même façon. la gomme se trouve ainsi presque complètement éliminée. On évapore le produit à siccité au bain marie et le résidu est repris par environ 60 cc. d'eau distillée, Cette solution présente une couleur jaune clair ; on la traite par le charbon animal après addition d'une petite quantité d'acide acétique (pour effectuer la décoloration). On filtre après quelques heures de contact et sur le filtrat nous avons effectué les recherches suivantes :

Réactions de réduction :

a) La liqueur de Fehling : précipité abondant de Cu^2O.

b) Réactifs de Tollens : NO^3Ag ammoniacal, formation de miroir d'argent.

c) Acide picrique alcalinisé par la soude on obtient une coloration rouge à chaud.

Caramélisation.

Quelques centimètres cubes de solution sucrée donnent par ébullition avec la lessive de soude une coloration rouge brunâtre.

Recherche des pentoses et hexoses.

1° *Réaction de* BIAL (35).

5 cc. de réactif de Bial (HCl pur 100 cc., Orcine 0,20, $Fe\ Cl^3$ 5 gouttes), sont portés à l'ébullition, éloignés de la flamme, puis on ajoute 5 gouttes de solution sucrée ; il doit se produire une coloration verte due au pentose : la réaction est négative. Nous n'obtenons qu'une coloration rouge orangée qui est due aux héxoses.

2° *Réaction de* BERTRAND (36).

Quelques centimètres cubes chauffés avec 2 ou 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré en présence de quelques milligrammes d'orcine au bain marie à 50° donnent avec les hexoses ou les méthylpentoses une coloration rouge orangée et avec les pentoses une coloration bleu violacée. Nous avons obtenu une coloration rouge orangée.

Nous basant sur ces deux réactions, nous pouvons conclure à la présence des hexoses.

Caractérisation des Cétoses.

a) *Réaction de* ROSENTHALER (37).

3 centimètres cubes d'HCl chauffés avec quelques cm^3 de solution sucrée et quelques cristaux de vaniline, il se produit une coloration rose en présence de cétose : nous obtenons la réaction positive.

b) *Réaction de* SELIVANOFF (38).

3 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué de son volume chauffé avec quelques milligrammes de sucre et quelques cristaux de résorine ; il doit se produire une coloration rose avec les cétoses, nous obtenons la réaction positive.

Recherche des Aldoses.

a) *Réaction de* BERG (39).

Quelques centimètres cubes de solution sucrée sont oxydés au bain marie à 70° pendant dix minutes par de l'eau de brome en excès. Le brome est chassé par l'ébullition et à la solution incolore on ajoute quelques cm^3 d'une solution très diluée de $FeCl^3$, légèrement chlorhydrique (quatre gouttes de $FeCl^3$ officinam, 2 gouttes HCl concentré et H^2O jusqu'à 100 cm^3) ; en présence d'aldoses, il se produit une coloration jaune due à la production d'acides-alcools par oxydation avec $FeCl^3$ dilué, nous obtenons la réaction positive.

Recherche spéciale des sucres.

Réaction de NEUMANN (34).

On fait bouillir 1 cm^3 de solution sucrée avec 5 cm^3 d'acide acétique cristallisable et 5 cm^3 de solution alcoolique d'orcine à 5%. Dans la liqueur bouillante, on ajoute H^2SO^4 concentré, goutte à goutte jusqu'à production d'une coloration distincte environ 35-40 gouttes.

Dans ces conditions :

L'arabinose doit donner une coloration rouge violet.
Le xylose une coloration violet bleu.
Le glucose une coloration rouge brun.

Nous avons obtenu une coloration rouge brun indiquant la présence de glucose.

Recherche du glucose et du levulose.

Par formation d'osazones. Les osazones sont obtenues selon la méthode :

2 cm³ de solution sucrée,
1 cm³ de phénylhydrazine,
1 cm³ d'acide acétique cristallisable,
1 cm³ d'acétate de sodium en solution aqueuse à 25 %.

On maintient une heure et demie au bain marie bouillant et on laisse refroidir le tube dans le bain marie, ce qui permet de donner des cristaux sous des formes les plus caractéristiques, le refroidissement étant plus lent qu'à l'air libre. Il se forme des cristaux que nous isolons par filtration et que nous lavons au moyen d'eau acétique.

Réaction positive.

Galactose.

Réaction de TOLLENS (40).

On oxyde au bain marie quelques centimètres cubes de résidu sucré avec l'acide azotique de densité 1,15. On chauffe jusqu'à apparition de vapeurs rutilantes, puis on cesse de chauffer pendant quelques instants. On recommence le chauffage pour chasser l'excès d'acide. On ajoute 10 centimètres d'eau distillée. Nous n'avons jamais obtenu au cours de cette réaction de précipité d'acide mucique.

Réaction négative.

Mannose et galatose.

Méthode de VOTOCEK–VONDRACEK.

Une petite quantié de solution sucrée acidulée par un peu d'acide acétique et additionnée d'une petite quantité de phénylhydrazine ; nous n'obtenons pas de précipité de manno–sophénylhydrazone.

En ajoutant de la solution alcoolique de méthylphényl-hydrazine, il ne se forme pas de précipité de galactose méthyl-phényl–hydrazone.

Réaction négative.

Recherches quantitatives.

50 grammes de feuilles sèches pulvérisées sont mises en contact avec 150 grammes d'eau distillée.

La macération est abandonnée durant trois jours à l'étuve, puis soumise à la percolation à une température de + 40° pendant deux jours. Le liquide est filtré, évaporé au bain marie et défiqué par l'acétate de plomb (le précipité obtenu est gardé pour la recherche des acides organiques).

L'excès de plomb est éliminé par le sulfate de soude, on neutralise ensuite au moyen de soude décinormale. On filtre et on concentre au bain marie jusqu'à un volume de 40 cc. environ. La solution est soumise à la décoloration par le charbon après lidification par l'acide acétique. On filtre, on neutralise à nouveau avec de la soude et dans un ballon jaugé, on complète à 50 cc.

20 cm^3 de cette solution correspondent à 20 grammes de drogue.

Dosage des sucres réducteurs.

Ce dosage a été effectué par la méthode de Bertrand :

1° Avant interversion : quantité de solution de permanganate titrée employée = 2 cc. 4 d'où glucose 0,059 gramme %.

2° Après interversion : quantité de solution de permanganate employée = 2 cc. 4.

L'intervention n'a donc pas amené la production de sucre interverti.

Etude des Acides organiques

Les acides organiques fixes existent dans la plante à l'état de sels de plomb dans les précipités obtenus au cours des différentes défécations.

Ces précipités sont mis en suspension dans l'eau bouillante, puis traités par un courant d'hydrogène sulfuré. Les acides organiques se trouvent alors libres dans la solution.

Celle-ci est filtrée ; on lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique. On concentre au bain marie

jusqu'à ce que l'on obtienne un faible volume ; on traite par l'alcool à 95° qui précipite les substances tanniques.

Nous caractérisons les acides organiques fixes dans le filtrat en appliquant la méthode indiquée par SCHMIDT (41).

A cet effet, la solution est évaporée sous pression réduite, reprise par de l'eau et décolorée au noir animal ; elle est ensuite traitée par de l'acétate de calcium et de l'eau de chaux qui occasionne la formation d'un précipité.

Par filtration, on est en présence d'un précipité et d'une solution.

Précipité — Acide tartrique.

Le précipité peut renfermer l'acide tartrique et l'acide oxalique sous forme de sels calciques. Pour les séparer, nous nous sommes basé sur la solubilité du tartrate de calcium dans l'acide acétique dilué et sur l'insolubilité de l'oxalate dans ce même acide.

a) Le précipité s'est entièrement dissous dans l'acide acétique dilué ; donc absence d'acide oxalique libre.

b) Par chauffage de la solution acétique en présence d'azotate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens), il s'est formé un miroir d'argent.

c) La solution traitée par l'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité de tartrate de plomb.

β naphtol 1 gr. SO^4H^2 50 cc.

d) Avec le réactif de Pinerua, on a une coloration bleue et vire ensuite au vert.

e) 5 cm^3 de solution sont additionnés de quelques cristaux de sulfate ferreux et de deux gouttes d'eau oxygénée, en présence d'un excès de soude ; il s'est immédiatement formé une coloration violette.

Solution — Acide citrique.

a) Quelques cm^3 de solution aqueuse sont additionnés d'un excès d'eau de chaux nous donnent à ébullition un précipité de citrate de calcium, se dissolvant en partie par refroidissement.

b) Le réactif de Pinurea opéré sur le précipité obtenu de citrate de calcium donne une coloration bleue.

c) La solution aqueuse acidulée au moyen d'acide chlorhy-

drique donne avec la réaction de DENIGES (42) au sulfate mercurique et au permanganate de potassium, un précipité blanc d'acide acétone-dicarbonique.

Acide Malique.

a) Une partie du filtrat après précipitation à l'ébullition du citrate calcique a été traité par de l'acétate neutre de plomb ; il ne s'est pas formé de précipité.

b) Une autre partie de la solution est évaporée à sec à plusieurs reprises en présence d'acide azotique concentré. Le résidu obtenu dissout dans l'eau ne présente en rien les caractères des oxalates. Nous pouvons donc conclure à la présence dans la Corète d'acide tartrique et citrique.

Acides volatils

Pour cette recherche 100 grammes de feuilles mis en suspension dans l'eau ont été soumis à la distillation à la vapeur. Nous avons recueilli 100 cm^3 de distillat faiblement coloré en jaune limpide. Celui-ci est neutralisé par la soude N/10, acidifié par SO^4H^2 et distillé de façon à obtenir 50 cm^3 de distillat sur lequel on recherche les acides volatils.

Acide acétique.

Avec le perchlorure de fer on n'a pas obtenu de coloration rouge qui à l'ébullition donne un précipité ocreux.

La solution a été évaporée à sec ; après addition d'As^2O^3, nous avons pas obtenu l'odeur caractéristique de la cacodyle.

Donc absence d'acide acétique.

Acide formique.

Afin de rechercher l'acide formique, nous avons effectué les réactions suivantes :

a) Quelques cm^3 de solution chauffés avec de l'acide sulfurique et de l'alcool ne nous ont pas donné l'odeur caractéristique du formiate d'éthyle.

b) Quelques cm^3 de bichromate de potassium à 5% dans l'acide nitrique ont été ajoutés à la solution primitive ; on n'a pas obtenu la coloration bleu mauve.

c) L'azotate d'argent ne donne pas de précipité à chaud.

Donc absence d'acide formique.

La recherche des acides supérieurs a été effectuée selon la réaction suivante :

La solution alcaline primitive est additionnée d'éther puis d'une solution de sulfate de suivre à 4%. L'éther ne s'est pas coloré en bleu.

Matières albuminoïdes

Pour caractériser les protides ou matières albuminoïdes, nous avons préparé quatre solutions :

1° On épuise 25 grammes de drogue par de l'eau distillée à plusieurs reprises à la température du laboratoire. Après filtration, on a obtenu un filtrat jaune brunâtre renfermant les albuminoïdes proprement dites.

2° La pulpe ainsi épuisée a été soumise à la macération au moyen d'une solution de chlorure de sodium à 5% ; puis par une solution de même sel à 10% pendant douze heures. On filtre, le filtrat de couleur jaune clair contient les globulines.

3° Après ces deux traitements, la drogue est épuisée par une solution de potasse caustique à 2% pendant 24 heures à la glacière. Pour éviter les fermentations nous avions ajouté au préalable au produit de l'eau toluénée. On filtre, la solution obtenue était jaune ambrée. Dans ces conditions, il y a dissolution des gluténines et des proteides

4° La pulpe provenant du traitement précédent peut servir à caractériser les globulines (gélatine végétale) et les prolamines. Ces composés n'ont été décelés jusqu'à présent que dans les graines.

On a donc épuisé les 25 grammes de pulpe par 100 cm³ d'alcool à 70° pendant 24 heures ; après filtration, l'alcool est évaporé à siccité au bain marie et sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Cet extrait de couleur vert rougeâtre, renferme des globulines et des prolamines.

Dans le tableau ci-contre, nous résumons les réactions d'analyse effectuées sur les extraits I, II, III, IV, selon la méthode générale.

Réactifs	Extrait I	Extrait II	Extrait III	Extrait IV
1° de précipitation :				
Acide acétique + chaleur	Louche	Rien	Rien	Rien
Acide acétique + SO^4Na^2 + chaleur	Rien	Rien	Rien	Rien
HCl.	Louche	Rien	Louche	Rien
Acide picrique.	Rien	Rien	Louche	Rien
NO^3H.	Louche	Rien	Louche	Rien
$Fe(CN)^6K^4$.	Louche	Rien	Rien	Rien
SO^4Cu.	! Jaune brunâtre	! Jaune verdâtre	! Jaune clair	Louche
SO^4Na^2 (saturé).	Mousse	Mousse	Louche	Rien
SO^4Mg (saturé).	Rien	Rien	Rien	Rien
Acétate de plomb	! Jaune	! Blanc	! Jaune floconneux	Rien
Alcool à 95°.	! Jaune	Louche	! Jaune	Rien
Réactif de Bertrand.	Rien	Rien		Rien
Réactif de Bouchardat.	Louche	Rien	Réactifs non utilisables en milieu alcalin	Rien
Réactif de Dragendorff.	! Rougeâtre	! Jaune grisâtre		Rien
2° de coloration :				
Réactif de Millon.	! Blanc	Positive	Positive	Négative
Réaction xanthoproteique	Coloration jaune positive	Coloration jaune positive	Positive	Négative
Réaction du Biuret.	Positive	Négative	Négative	Négative

Nous concluons à la présence d'albumines.

Dosages

Connaissant par les travaux de SCHUTZENBERGER que le poids des matières protéiques équivaut à environ 6,25 fois la quantité de l'azote qu'elles contiennent, nous pouvons en déduire approximativement la quantité des matières proteiques qui composent ce corps.

1° Destruction de la matière organique.

Nous avons préféré nous adresser à la méthode de KJELDAHL qui consiste à transformer la matière organique en CO^2, H^2O et NH^3. Pour opérer cette transformation on se sert d'acide sulfurique concentré et d'un catalyseur, celui-ci ayant pour but d'accélérer l'attaque et d'élever la température afin d'opérer près du point d'ébuliltion de l'acide sulfurique. De nombreux produits ont été utilisés depuis que KJELDAHL a préconisé pour la première fois du permanganate de potasse. On a utilisé divers produits. tel que l'acide perchlorique (méthode de LA MATTE, BOINET et KAHANE) (43), l'oxalate neutre de potassium (méthode de DENIGES), le sulfate de cuivre (méthode de SERENTER et ANDERSON). Des essais comparatifs précédemment effectués au laboratoire de Matière Médicale (44), il résulte que l'emploi du mercure comme catalyseur a donné les meilleurs résultats tant au point de vue quantitatif que pour l'activité de la destruction.

Nous avons introduit dans un matras de KJELDAHL, 1 gramme de pulpe sèche, 1 gramme de catalyseur ainsi formé (*) 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré pur et 10 gouttes d'acide phosphorique. Le mélange a été chauffé pendant deux heures jusqu'à destruction complète de la matière organique. Le liquide de couleur jaune et limpide a été transvasé dans l'appareil de PARNAS et WAGNER. Après rinçage du matras, nous avons ajouté quelques centimètres cubes de soude additionnée d'hyposulfite de soude à 10% (élimination du mercure) ; l'ammoniaque dans cette condition se dégage et est entraîné à la vapeur d'eau ; il est recueilli dans 30 cm^3 de SO^4H^2 N/70. L'opération a duré dix minutes. Le vase renfermant la solution acide est chauffé afin de chasser le gaz carbonique, puis l'ammoniaque combiné est titré par la soude N/70 en nous servant du rouge

(*) (So^4Cu 1 gr. Hgo 1 gr. So^4K^2 10 gr.).

de méthyl comme indicateur, nous avons effectué avant de procéder au dosage, un dosage à blanc de l'acide sulfurique N/70 et de la soude N/70. Nous avons remarqué que 29 cc. d'acide sulfurique correspondent à 30 cm³ de NAOH N/70. Sachant que 1 cm³ de soude N/70 correspond à 0,0002 d'azote, on opère le calcul après dosages.

Nous avons fait trois dosages :

Pour le premier il nous a fallu 18, 5cm³ NaOH N/70
— le deuxième — 18,4 cm³ NaOH N/70
— le troisième — 18,6 cm³ NaOH N/70

Nous avons pris la moyenne de ces dosages :

$$(29\text{-}18{,}5) \times 0{,}0002 = 0{,}21\%$$ d'azote.

Pour calculer la proportion de matières albuminoïdes, il suffit de multiplier par le coefficient de Schutzenberger 6,25. Ce facteur provenant du fait que les matières albuminoïdes renferment en général 16% d'azote. Nous avons obtenu :

$$0{,}21 \times 6{,}25 = 1{,}312\%$$ de matières albuminoïdes.

Ce facteur n'a rien d'absolu et on a droposé tour à tour le facteur 6,0; celui-ci étant trop grand, RITTHAUSEN a proposé 5,5 ce chiffre se rapproche de celui donné par les auteurs américains.

5° Extraction de l'eau alcaline

La pulpe provenant des épuisements précédents est délayée dans de l'eau à 2% de soude.

On laisse macérer 24 heures puis on filtre au bout de ce temps. La solution obtenue est rouge. Par l'addition d'alcool, on obtient un précipité renfermant des matières pectiques ,des matières albuminoïdes et une solution qui devait précipiter en rouge par l'acide chlorhydrique prouvant la présence du phlobophène. Nous avons donc une réaction négative.

Les phlobaphènes sont des composés amorphes provenant de la décomposition des tanins et présentant de grandes analogies avec certaines résines avec lesquelles elles partagent l'insolubilité dans l'eau et la solubilité dans l'eau ammoniacale.

CONCLUSIONS

Les feuilles du Corchorus Olitorius L, si répandues en Egypte et connues depuis l'antiquité par les anciens Egyptiens, ont souvent été considérées comme émollientes et laxatives.

L'étude chimique nous a donné les résultats suivants :

1° L'éther de pétrole a mis en évidence la présence de chlorophylle.

2° L'éther sulfurique donne un résidu de 1,80% et la résine passe en solution dans la proportion de 0,444%.

3° L'alcool absolu laisse un résidu jaune de 4,248%, le tanin y est en proportion de 0,658%.

4° L'eau neutre nous donne un résidu pesant 10 gr. 28% où sont passés en solution :

a) Les sucres réducteurs exprimés en glucose égale à 0,059%.

b) Les matières pectiques et mucilagineuses 7 gr. 60%, le pectate de calcium représente 23,276% ; la somme trouvée est de 5,730% et la pectine pure 1,870% des feuilles sèches.

c) Les acides organiques : seuls sont l'acide tartrique et citrique.

d) Les protides : l'azote total est égal à 0,21% et les matières albuminoïdes sont dans la proportion de 1,312%.

Matières minérales :

$Fe = 0,125\%$
$P = 0,141\%$
$P^2O^5 = 0,322\%$
$CaO = 110\%$

Au cours de nos recherches, nous avons pu mettre en évidence la présence des matières pectiques et mucilagineuses, or celles-ci ne sont pas dépourvues de toutes actions physiologiques. Elles ont de tout temps joué un rôle comme émollient et antidiarrhéique. N'oublions pas aussi la présence d'acides organiques tartrique et citrique utiles comme agents osmotiques.

Enfin aux feuilles de Corchorus Olitorius furent attribuées dans l'Antiquité et au Moyen-Age des propriétés thérapeutiques ; elles ont perdu leur importance de nos jours et sont seulement utilisées et appréciées comme un légume de premier choix.

Vu, Clermont-Ferrand, le 31 mai 1940.
Le Président du Jury :
C. LAPP.

Vu et approuvé, Clermont-Fd, le 1er juin 1940.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
Le Doyen délégué :
C. LAPP.

Vu et permis d'imprimer :
Clermont-Ferrand, le 4 juin 1940
Le Recteur de l'Académie, Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :
A. DANJON.

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

1. Bazet. Thèse doctorat Pharmacie, Strasbourg, 1939.
2. Thèse Lin Sieou Hao. Etudes Botanique, Chimique et Pharmacodynamique des Racines de Polygonum multiflorum. (Polygonacée antiscrofuleuse de la Chine), 1936.
3. Thèse Sidhom. Contribution à l'étude botanique et chimique des Nèfles, 1939.
4. Thèse Kladious. Contribution à l'étude botanique et chimique de La Corme. (Sorbus domestica L.), 1939.
5° Thèse Bochra. Contribution à l'étude du Satriko Aza maratva. (Siegesbeckia Orientalis Lin. D.C.), 1940.

PREMIERE PARTIE

Historique

1. Franz Woeing. *Die Pflanzn im alten Aegypten*, édition 1897, p. 222.
2. P. Ascherson et C. Schweinfurth. *Illustration de la flore d'Egypte.*
3. C. Tridens. *Mémoires de l'Institut d'Egypte*, tome 1, 1889, p. 53.
4. Pline. *Histoire Naturelle.*
5. Nicadre. *Thériac*, p. 44.
6. Pruner. *Aegyptens Naturgeschiste, antropologie*, p. 45.
7. G. Schewinfurth. *Beitrage Zur Flora, Aethiopiens*, p. 264. *Pflanzengeographische Skizze des gesmaters Nilgebie*, 1868, Heft 7.
8. Th. V. Henglin. *Reisc im gebiet des Weiser Nil*, 1869, p. 4.
9. Ascherson. *Vorlanfiger Breicht uber die botanischen Ergebnisse der Rohlfscher. Expediez in die Lybische Nuste*, 1874, colonne 617, *Botanische Zeitung.*
10. Boisier. *Flora Orientalis* IV, 916.
11. de Candolle. *Ursprenig der Kulturlanzen*, p. 166.
12. Ibn El Bettar. *Traité des Simples.*

DEUXIEME PARTIE

Partie Botanique

1. B. DE JUSSIEU. *In A.L.* Jussieu, Gêne, IXVIJ.
2. H. BAILLON. *Histoire des Plantes*, tome IV, p. 161.

TROISIEME PARTIE

Partie Chimique

1. MACHEBŒUF. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1925, t. VIII, nº 5, p. 464.
2. FLATTER. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1933, t. XV, p. 607.
3. LEMATTE, BOINET et KAHANE. Dosage des minéraux contenus dans les principaux organes utilisés en opothérapie. *J. Ph. et Ch.*, 1927, t. V, p. 395 à 336.
4. DRAGENDORFF. *Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen U. Pflanzentheilen* (Gottingen, 1882).
5. ROSENTHALER. *Grundzuge der chemischen Pflanzenuntersuchung* (Berlin, 1928).
6. WATTIEZ et STERNON. *Eléments de Chimie végétale* (Paris, 1935).
7. DRAGENDORFF. *Pharm. Zeitschr. F. Rupl.*, II, p. 44.
8. WAGNER. *Zeitsch. f. Anal. Chemie* (1886). *Beitrage zur Kenntnis der Gergsaure.*
9. BRISEMORET. *Bull. Soc. Pharmac*, 1907.
10. DEKKER. *Die Gerbstoffe, Botaniseh chemische, Monographie der Tannide* (1913).
11. FRENDENBERG. *Chemie der naturl. Gerbstoffe*, Berlin (1920).
12. WATTIEZ et STERNON. *Eléments de Chimie végétale* (1935), p. 462.
13. GILSON. *Arch. int. Pharm. et Thérap*, t. XIX, p. 256, 1905.
14. SISLEY. *Bull. Scienc. Ch.* (3), 1893, t. IX, p. 755.
15. ROSENTHALER. *Naschweis organ.* Verbind (1914).
16. H. DAVY. *An account ou the constituent Parts of Cert. astringent vegetables. Philos. Transact. of the E. Soc. of London*, MDCCCC, p. 233.
17. JACOBSON. *Chem. tech. Repert* (1866), II, p. 85.
18. PERSOZ. *Jachresbericht J. Chem.* (1863), p. 714 et *Traité de l'impression des tissus*, I, p. 282.
19. GERLAND. *Jahresb. f. Pharm.*, XXVI (1866), p. 20.
20. ABDERHALDEN. *Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden*, vol. XII, p. 378.
21. BRACONNOT. *Annales de Chimie et de Physique*, 1831, 2e série, XLVII, p. 266. *Mémoire sur les principes gélatineux des fruits.*
22. M. BRIDEL. *Journal de Pharmacie et de Chimie* (1931), 8e série, XIII, p. 99. Les récents travaux sur la constitution des pectines.

23. E. Fremy. *Journal de Pharmacie et de Chimie* (1840) 2e serie, XXVI, p. 368. Recherche sur la pectine et l'acide pectique.
24. Bertrand et Mallevre. *Bull. Soc. Chim.* (1895), 3e série, VII, p. 77, 252. Recherche sur le pectase et sur la fermentation pectique.
25. Scheibler. *Ueber den Pectinzucker (Pectinose), eine neue durch spaltung der Metapectinesaure entstehende Zucke art. Berv. d. D. ch. Ges.* (1868), I, p. 108, id. (1873), VI, p. 612.
26. Bourquelot et Herissey. *Journ. de Pharmacie et de Chimie* (1898), 6e série, VII, p. 473. La matière gélatineuse (pectine) de la racine de gentiane.
27. Fellenberg. *Mitt. a. d. Gebiete d. Lebens mitteluntersuchung u. Hygiene veroffentbicht vom Schaveizer Gesundheitsamt* (1914), V, p. 72, 225. Konstitution der Pektinkorper.
28. Ehrlich. *Chem. Ztg.* (1917), XLI, p. 197. Zur Kenntnis der Pectinstoffe.
29. Charpentier. Le procédé biologique de caractérisation de galactose. Application à l'étude de la composition des pectines. Thèse Doct. Univers. Pharm. Paris (1924).
30. Ehrlich et Schubert. *Ber. d. D. Chem. Ges.* (1929), LXII, p. 1974-2027. Ueber die Chemie der Pektinstoffe : Tetragalaktirosaüren und Galakluronsäure aus dem Pektin der Zuekerrube.
31. Guillaume et Mme P. Weill. *Revue Scientifique*, no 8, 15 août 1938. Les matières pectiques.
32. Kopaczewski. *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1925), VII, p. 419. La coagulation de la pectine.
33. Semichon et Flauzy. *Ann. des Fals. et des Fraudes* (1927), p. 384-395. Constituion et dosage des pectines, des moûts et des vins.
34. Neumann. *Biochem. Zeitschr* (1906), t. I, p. 383.
35. Bial. *Bioche mischez Zentrablatt*, t. I, p. 64.
36. Bertrand et Thomas. *Guide pour les manipulations de Chimie biologique*, Paris (1919), p. 64.
37. Selivanoff. *Nachweis organischer Verbindungen* (1923), p. 292.
38. Rosenthaler. *Zeitschrift für analytische Chemie* (1905), p. 211.
39. Berg. *Bulletin de la Société Chimique de France* (1904), III, XXXI, p. 1216.
40. Tollens et Rosive. *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* (1908), LXI, p. 1784.
41. Schmidt. *Husführliches Lehrbuch der pharmazutischen Chemie* (1896), t. II, p. 542.
42. Denigès. *Précis de Chimie Analytique* (Paris, 1920), p. 87.
43. Lematte, Boinet et Kaliane. Dosage des minéraux contenus dans les principaux organes utilisés en opothérapie. *J. Ph. et Ch.*, 1 27, t. V, p. 325 à 361.
44. La micro-analyse organique quantitative. *Bull. Soc. Chim. France*, 1924, t. 35 à 37, p. 1041 à 1067.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

HISTORIQUE 11

ETUDE BOTANIQUE 14

Caractères généraux des tiliacées 14

Classification : Tribu des tiliées 15

Genre corchorus 16

corchorus oliotorius 17

ETUDE CHIMIQUE :

a) Essais préliminaires 20

Essais qualitatifs 20

Recherche des alcaloïdes et des glucosides 21, 22, 23

Recherche des ferments et diastases 24

Essais quantitatifs 26

Humidité et cendres 27

Dosage du fer, du phosphore, du calcium et du magnésium 27, 28, 29

b) ANALYSE GÉNÉRALE ET DOSAGE :

1° Extraction à l'éther de pétrole 31

Etude de la chlorophylle 32

2° Extraction à l'éther sulfurique 32

Etude de la résine 32

3° Extraction à l'alcool absolu 33

Etude du tanin 33

Classification 33

Extraction 34

Dosage 37

4° Extraction de l'eau neutre 37

Matières pectiques et gommes 38

Extraction 39

Préparation du mucilage 40

Etude du PH des solutions mucilagineuses 41

Etude des glucides 48

Dosage 52

Etude des Acides organiques 52

Etude des matières albuminoïdes 55

Dosage 54

Extraction de l'eau alcaline 58

CONCLUSION 59

BIBLIOGRAPHIE 61

Vu, Clermont-Ferrand, le 31 mai 1940.
Le Président du Jury :
C. LAPP.

Vu et approuvé, Clermont-Fd, le 1er juin 1940.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
Le Doyen délégué :
C. LAPP.

Vu et permis d'imprimer :
Clermont-Ferrand, le 4 juin 1940
Le Recteur de l'Académie, Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :
A. DANJON.